

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

І.В. Косогіна, І.М Астрелін

ПРИКЛАДНА ХІМІЯ

Рекомендовано Вченою радою НТУУ «КПІ»

як навчальний посібник для студентів,

*які навчаються за спеціальністю "Хімічна технологія",
спеціалізацією "Хімічні технології неорганічних речовин"*

Київ
НТУУ "КПІ"
2015

ББК 24

УДК 542:54-4:66.01

П75

*Гриф надано Вченою радою НТУУ «КПІ»
(протокол № 9 від 02.10.2015 р.)*

П75 Прикладна хімія: навч. посіб. / І.В. Косогіна, І.М. Астрелін – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – 282 с.

Навчальне видання

ПРИКЛАДНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Автори: Косогіна Ірина Володимирівна, канд. техн. наук
Астрелін Ігор Михайлович, проф., докт. техн. наук

Рецензенти: Чигиринець О.Е., зав. каф., проф., докт. техн. наук,
Прокопенко В.А., заст. директора, докт. техн. наук,
Плаван В.П., зав. каф., проф., докт. техн. наук

Відповідальний

редактор: Андрійко О.О., зав. каф., проф., докт. хим. наук

Викладено загальні принципи техніки хімічних експериментів, що базуються на прикладному використанні основних положень теоретичної хімії в процесах технології неорганічних речовин, а саме, технології виробництва сірковмісної продукції, сполук зв'язаного азоту, добрив, содопродуктів, глинозему, титановміщуючих продуктів, процесів прикладної екології та водопідготовки.

Призначений для поглибленого вивчення різних аспектів застосування в лабораторній практиці фундаментальних положень хімії та обґрунтування особливостей реальних рішень з майбутньої фахової діяльності. Може бути використаний студентами при підготовці до лекційних занять, контрольних робіт, до виконання студентами лабораторних та практичних робіт.

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 ТЕХНІКА ЛАБОРАТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ	9
1.1 Матеріали, пристрої та методи в прикладній хімії	9
1.1.1 Скло як матеріал для виготовлення хімічного посуду	12
1.1.2 Спеціальні види скла та матеріалів для проведення лабораторних досліджень	12
1.2 Основні види хімічного посуду в залежності від його використання	16
1.2.1 Хімічні склянки, колби і реторти	16
1.2.2 Дзвони, ковпаки, склянки і пробірки	20
1.2.3 Промивалки, ексикатори і посудини Д'юара	23
1.2.4 Крани, затиски, клапани, затвори та краплеуловлювачі	25
1.2.5 Ділильні та краплинні лійки, ампули і бюкси	27
1.2.6 Холодильники	29
1.2.7 Ступки, чашки, тиглі, човники та шпателі	31
1.2.8 Мірний посуд	36
1.3 Основні прийоми роботи з посудом в хімічній лабораторії	38
1.3.1 Миття хімічного посуду	38
1.3.2 Сушіння хімічного посуду	46
1.3.3 Зважування та принцип роботи на вагах	48
1.4 Робота з хімічними речовинами в прикладній хімії	55
1.4.1 Кваліфікація реактивів і високочистих речовин	56
1.4.2 Небезпечні властивості реактивів	59
1.4.3 Класифікація речовин за токсичністю	61
1.4.4 Балони та їх маркування	62
1.4.5 Приклади класифікування деяких речовин в прикладній хімії	67
1.5 Основні прийоми роботи в хімічній лабораторії	79
1.5.1 Осадження	79

1.5.2	Перемішування.....	79
1.5.3	Фільтрування.....	80
1.5.4	Центрифугування.....	90
1.5.5	Промивання осаду.....	91
1.5.6	Випарювання	92
1.5.7	Висушування.....	92
1.5.8	Прожарювання.....	93
1.6	Основні методи очищення і розділення хімічних речовин.....	94
1.6.1	Перекристалізація.....	94
1.6.2	Сублімація.....	96
1.6.3	Перегонка (дистиляція).....	97
	Питання для самоконтролю до розділу 1.....	98
	РОЗДІЛ 2 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ	101
2.1	Класифікація хіміко-технологічних процесів	101
2.2	Головні показники хіміко-технологічних процесів.....	104
2.3	Застосування рівноважних процесів в прикладній хімії	107
2.3.1	Гомогенні хіміко-технологічні процеси в прикладній хімії	116
2.3.2	Вплив різних чинників на швидкість гомогенних процесів	120
2.4	Вплив основних факторів на швидкість гетерогенних процесів в прикладній хімії	123
2.4.1	Виявлення впливу каталізатора в прикладній хімії на швидкість процесу	123
2.4.2	Сутність гетерогенних (некаталітичних) хіміко-технологічних процесів в прикладній хімії	125
2.4.3	Стадії гетерогенних процесів	126
2.4.4	Швидкість гетерогенних процесів.....	126
2.4.5	Загальні принципи інтенсифікації гетерогенних процесів.....	131
2.4.6	Гетерогенні некаталітичні процеси	132
2.5	Основні поняття каталізу.....	133

2.5.1 Сутність та види каталізу	133
2.5.2 Гомогенний каталіз. Швидкість перетворення в гомогенному каталізі	136
2.5.3 Гетерогенний каталіз на твердих каталізаторах.....	137
2.5.4 Вимоги до промислових каталізаторів	138
2.5.5 Склад та виготовлення твердих каталізаторів	143
Питання для самоконтролю до розділу 2	145
РОЗДІЛ 3 СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ХІМІЧНОЇ ГАЛУЗІ ТА СИРОВИННОЇ БАЗИ УКРАЇНИ.....	147
3.1 Класифікація і характеристика сировини.....	147
3.1.1 Гідросфера як сировинна база для прикладної хімії.....	149
3.1.2 Літосфера як сировинна база для прикладної хімії.....	152
3.1.3 Принципи збагачення (концентрування) та розділення сировини.....	155
3.2 Вода у хімічній промисловості.....	158
3.2.1 Види і характеристика природних вод	159
3.2.2 Санітарно-токсикологічна характеристика хімічних домішок води	161
3.2.3 Види та характеристика водних об'єктів	169
3.2.4 Основні методи очищення та кондиціювання вод.....	174
3.3 Класифікація промислових відходів і забруднення навколишнього середовища	177
3.3.1. Основні типи забруднень атмосфери	178
3.3.2 Забруднення гідросфери.....	185
3.3.3 Методи і принципи каналізування стічних вод.....	187
3.3.4 Характеристика забрудненості та класифікація промислових стічних вод	190
3.3.5 Негативний вплив забруднень на літосферу	192
3.3.6 Вплив енергетики на навколишнє середовище.....	193

3.4 Характеристика відходів.....	195
3.4.1 Класифікація відходів	197
3.4.2 Методи утилізації та ліквідації відходів хімічної промисловості..	200
3.4.2.1 Фізико-хімічні методи переробки відходів.....	201
3.4.2.2 Способи ліквідації промислових відходів	202
3.4.2.3 Термічні методи видалення відходів	206
3.5 Стан та заходи щодо зменшення вмісту відходів у шламосховищах.....	207
Питання для самоконтролю до розділу 3	221
РОЗДІЛ 4 ХІМІЧНІ РЕЧОВИНИ ТА РЕАКЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	222
4.1 Хімічні речовини та реакції в процесах виробництва сірковмісної продукції.....	222
4.1.1 Загальна характеристика сірки.....	222
4.1.2 Хімічні властивості сірки	223
4.1.3 Сірка і сірковмісні речовини в переробці	225
4.1.4 Методи утилізації низькоконцентрованого (викидного) SO ₂	226
4.2 Хімічні речовини та реакції в процесах виробництва сполук зв'язаного азоту.....	226
4.2.1 Загальна характеристика азоту	226
4.2.2 Хімічні властивості азоту.....	228
4.2.3 Азот і азотовмісні речовини в переробці.....	229
4.2.4 Загальна характеристика водню	230
4.2.5 Одержання водню	232
4.2.6 Основні методи утилізації NO	240
4.3 Хімічні речовини та реакції в процесах виробництва фосфоровмісної продукції	240
4.3.1 Модифікації фосфору	241
4.3.2 Хімічні властивості фосфору.....	242

4.3.3 Ступені окиснення фосфору.....	242
4.3.4 Фосфоровмісні кислоти	243
4.3.5 Способи отримання фосфатної кислоти	246
4.3.6 Шляхи утилізації відходів виробництва фосфатної кислоти.....	248
4.4 Виробництво мінеральних добрив	249
4.4.1 Класифікація добрив	251
4.4.2 Виробництво азотних добрив	253
4.4.3 Хімізм процесу одержання амонійної селітри	254
4.4.4 Хімізм отримання азотних добрив	256
4.4.5 Виробництво фосфатних добрив	257
4.4.6 Виробництво калійних добрив.....	262
4.5 Види содових продуктів, їх стисла характеристика та застосування	265
4.5.1 Стадії отримання питної соди за методом Сольве	268
4.5.2 Основні напрями створення безвідходних технологій содопродуктів.....	270
4.6 Хімічні речовини та реакції в процесах виробництва пігментів.....	272
4.7 Застосування і способи виробництва хлоридної кислоти.....	275
Питання для самоконтролю до розділу 4	278
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	281

ВСТУП

Дисципліна (кредитний модуль) «Прикладна хімія» належить до циклу навчальних дисциплін за вільним вибором, які започатковують підготовку студентів за спеціальністю «Хімічна технологія», спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин».

Викладання навчальної дисципліни «Прикладна хімія» займає важливе місце у початковому формуванні у майбутнього фахівця стратегічного погляду на глибокий зв'язок теоретичних положень неорганічної хімії з їх практичним втіленням у реальну технологічну практику.

Навчальний матеріал дисципліни базується на знаннях неорганічної хімії. Навчальний посібник з кредитного модулю «Прикладна хімія» сприяє засвоєнню та поглибленому вивченню вказаної дисципліни.

Основною метою навчальної дисципліни «Прикладна хімія» є навчання студентів використовувати теоретичні знання, набуті на лекціях і практичних заняттях, для вирішення конкретних практичних завдань і прикладів з фахового напрямку, набуття студентами вмінь виявлення хіміко-технологічних особливостей процесів, головним чином, з хімічної технології неорганічних речовин. При цьому одночасно ставиться за мету набуття та поглиблення теоретичних знань при усвідомленні студентами методології застосування фундаментальних положень хімії для практичного обґрунтування реальних (або наближених до них) рішень з майбутньої фахової діяльності.

РОЗДІЛ 1 ТЕХНІКА ЛАБОРАТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

1.1 МАТЕРІАЛИ, ПРИСТРОЇ ТА МЕТОДИ В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ

Хімічний посуд, що випускається для потреб лабораторій, надзвичайно різноманітний. Треба уникати проведення конкретного хімічного експерименту в посуді, не призначеному для нього. Можливість здійснення синтезу речовини з максимальним виходом і необхідною чистотою багато в чому залежить від правильного вибору хімічного посуду і надійного з'єднання його різних видів в лабораторній установці за допомогою шліфів, затворів, трубок і інших сполучних елементів.

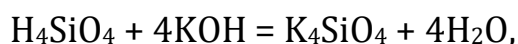
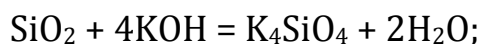
У хімічній лабораторії дуже часто доводиться працювати з посудом з скла і порцеляни. Лабораторний посуд можна підрозділити на наступні види:

1. посуд загального призначення;
2. посуд спеціального призначення;
3. мірний посуд;
4. порцеляновий посуд.

Проведення будь-якого хімічного експерименту вимагає використання стандартного хімічного посуду, а також допоміжних деталей і вузлів – шлангів, пробок, шліфів.

Хімічно стійке скло має дуже важливе значення в лабораторній практиці, оскільки саме з нього виготовляють різноманітний хімічний посуд (колби, холодильники, бюкси). Додаванням до складу скла B_2O_3 , ZnO і збільшенням вмісту Al_2O_3 в ньому досягають стійкості проти дії кислот і лугів. Хімічно стійке скло широко застосовують також для виготовлення різноманітних промислових апаратів - колон, абсорберів, кранів, труб тощо.

Більша частина хімічного посуду та пристосувань виготовляється зі скла. Твердість і гладкість поверхні полегшує миття скляного посуду, а прозорість дає експериментаторам можливість стежити за ходом хімічних реакцій і фізичних процесів. Скло добре переносить навантаження на стиск, гірше – на вигин, але погано сприймає ударний вплив. Під дією води і водних розчинів солей на скло в результаті розчинення та гідролізу силікатів лужних металів на поверхні скла утворюється захисна плівка з SiO_2 . Така плівка досить стійка в нейтральних і кислих розчинах (крім HF), але руйнується в лужних за наступними реакціями:



які переводять у розчин орто- і полісилікати лужних та інших металів, що входять до складу скла. Для захисту скла від впливу лужного середовища рекомендують створювати на поверхні скляної посудини спеціальну плівку, обробляючи виріб спочатку сульфатною кислотою, розведеною водою у співвідношенні 1:1, а потім, після промивання – розплавленим при температурі 200...300 °C парафіном або стеарином.

Основні вимоги, що висуваються до лабораторного посуду та виробів зі скла, – це термічна та хімічна стійкість.

Термічна стійкість – це здатність скла витримувати без руйнування різкі коливання температури. Максимальна різниця температур, яку витримує скло, не руйнуючись, є величиною його термічної стійкості. Термічна стійкість скляного посуду залежить, зокрема, від товщини стінок. Наприклад, термічна стійкість виробів із чеського скла «сімакс» при товщині стінки посудини 1 мм складає 312 °C, при 3 мм – 180 °C, при 10 мм – 100 °C [1].

За термостійкістю скло розділяють на групи відповідно до їх коефіцієнтів лінійного теплового розширення в інтервалі температур від 20 до 300 °С:

Перша група – це скло з коефіцієнтом теплового розширення від $70 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, до якого відносяться скло марки ХС1. Скло цієї групи порівняно легкоплавке та схильне до розшарування, при тривалому нагріванні в полум'ї газового пальника скло втрачає прозорість, стає мутним, а після охолодження – шорсткуватим на дотик;

Друга група – скло з підвищеною термостійкістю, коефіцієнт теплового розширення якого знаходиться в межах від $50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $65 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Сюди відносяться молібденове скло. Молібденове скло одержало назву завдяки здатності утворювати вакуумно-щільний спай з металевим молібденом. Хімічно воно менш стійке, ніж інше лабораторне скло, проте легке в складувній обробці.

Третя група – скло з високою термостійкістю та коефіцієнтом теплового розширення від $38 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $49 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. До них відноситься мало лужне боросилікатне скло з високим вмістом оксиду кремнію «пірекс», ТС, «сімакс», «разотерм»;

Четверта група – особливо високо термостійке скло типу кварцового з коефіцієнтом теплового розширення від $5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [2].

Хімічна стійкість – це здатність скла протистояти руйнівному впливу води, кислот, лугів та інших хімічних реагентів. Хімічну стійкість скла визначають за ГОСТ 21400–75, який встановлює класи гідролітичної стійкості (водостійкості), кислотостійкості та лугостійкості скла за втратою маси зразка скла після витримки протягом певного часу у відповідному середовищі.

Згідно із ГОСТ 21400–75, в залежності від хімічної та термічної стійкості в нашій країні для виготовлення лабораторного посуду використовується скло наступних груп:

ХС1	–	хімічно стійке 1 класу
ХС2	–	хімічно стійке 2 класу
ХС3	–	хімічно стійке 3 класу
ТХС1	–	термічно і хімічно стійке 1 класу
ТХС2	–	термічно і хімічно стійке 2 класу
ТС	–	термічно стійке (боросилікатне скло)

1.1.1 СКЛО ЯК МАТЕРІАЛ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ХІМІЧНОГО ПОСУДУ

Сировиною, для виготовлення скла є: кварцовий пісок SiO_2 , сода Na_2CO_3 , вапняк CaCO_3 , поташ K_2CO_3 , натрію сульфат Na_2SO_4 , магнезит MgCO_3 , каолін $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Хімічний склад скла

компонент	Вміст, % мас
SiO_2	71,0
Na_2O	15,5
CaO	8,5
MgO	3,5
Al_2O_3	1,5

1.1.2 СПЕЦІАЛЬНІ ВИДИ СКЛА ТА МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тришарове скло – використовують для виготовлення вікон автомобілей, тролейбусів, автобусів, залізничних вагонів, вагонів метро тощо. Воно складається з двох шарів скла, які склеюються між собою органічною прозорою плівкою, тому у разі удару таке скло не

розсипається. Для вікон автомобілей застосовується також спеціальне *загартоване* скло, яке має підвищену механічну міцність.

Піноскло являє собою пористий будівельний матеріал, з якого виготовляють будівельні перегородки, теплоізоляцію тощо. Піноскло одержують спіканням тонкозмеленого скляного брухту з піноутворювачами.

Скловолокно одержують витягуванням тонких скляних волокон з розплавленої скломаси. Із скловолокна виготовляють скляну пряжу, скляні захисні тканини, воно застосовується у кислотостійких фільтрах тощо. Скловолокно в композиції з пластмасами дає можливість одержати матеріали, з яких виготовляють корпуси реакторів, колон тощо.

Лужне (переважно *натрієве*) скло $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ розчиняється у воді і застосовується для вогнетривкого покриття деревини, у виробництві мила, для одержання силікагелю, як в'язучий компонент при виготовленні цементу, як клей у побуті тощо. Воно утворюється внаслідок сплавлення при температурі 1300...1500 °С кварцового піску і соди (або суміші натрію сульфату з вугіллям). Обробляючи одержаний скляний твердий сплав водою в автоклавах при тиску 0,4...0,8 МПа, одержують *рідке* скло, яке оцінюють за модулем відношенням $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, в діапазоні від 1 до 4.

Додавання свинцю оксиду дає можливість одержати *кришталеве скло* з великим коефіцієнтом світлозаломлення. Деколи свинцю оксид у кришталевому склі частково заміняють барію оксидом.

Вогнетривке скло (*пірекс*) містить до 80 % SiO_2 і до 12 % B_2O_3 і витримує дію дуже високих температур.

За стійкістю до дії кислот, вогнетривкістю і здатністю витримувати різкі зміни температури найкращим є *кварцове скло*. З нього виготовляють підігрівачі, кварцову апаратуру, яка, зокрема,

застосовується у виробництві чистої хлоридної кислоти з хлороводною тощо.

Ситали (*пірокерами*) - це силікатні матеріали, яким притаманні висока термічна і корозійна стійкість та механічна міцність, їх одержують із розплаву скла або металургійних шлаків і гірських порід із додаванням каталізаторів (оксиди титану, хрому, церію, ванадію, цирконію, фториди і фосфати лужних і лужноземельних металів, сульфіді важких металів), які слугують для утворення центрів кристалізації. Внаслідок охолодження розплавленої маси одержують вироби у склоподібному стані, які повторно відпалюють (*термоситали*) або опромінюють радіацією (*фотоситали*).

Ситали мають високу температуру зм'якшення (від 900 до 1000 °C), витримують різкі коливання температур, стійкі в лугах, у всіх кислотах, крім фторидної. За механічними властивостями вони кращі від сталі і поступаються їй лише за ударною міцністю. Ситали мають коефіцієнт теплового розширення, близький до нуля, низькі діелектричні втрати і високу діелектричну сталу за високих частот, тому застосовуються для виготовлення ізоляторів. Із ситалів виготовляють корпуси керованих снарядів, труби малих діаметрів, підшипники, які працюють без мастила за температури 540 °C, поршні і циліндри двигунів внутрішнього згоряння, здійснюють футерування млинів, різаків, бурів тощо. Крім того, ситали є цінним теплоізоляційним та будівельним матеріалом (використовуються для виготовлення плит, панелей, блоків).

Скляний хімічний посуд може раптово розтріскуватися без видимої причини. Часто це відбувається через появу на його поверхні незначних подряпин, що утворюються при механічному очищенні посуду піском, вугіллям, металевою щіткою та іншими твердими предметами. Подряпини можуть з'явитися і тоді, коли посуд ставлять на цеглу, керамічні плитки з нерівною поверхнею. При закріпленні скляних

виробів у штативах часто недооцінюють тиск різних лапок і тримачів при затягуванні гвинта. Скляні предмети варто закріплювати в затисках, які обладнані прокладками з еластичних матеріалів.

Найбільшого поширення для виготовлення хімічного посуду набула порцеляна – білий керамічний матеріал, що просвічує в тонкому шарі і має характерне звучання при ударі. Відрізняється водо- і газонепроникністю, механічною міцністю. Термостійкість неглазурованої порцеляни становить 1400...1500 °C. Глазурована порцеляна менш термостійка, тому такий фаянс можна використовувати лише до 1200 °C. При тривалому нагріванні такої порцеляни вже при температурі близько 1000 °C глазур розскловується і відшаровується.

Порцеляна хімічно стійка до дії більшості кислот і кислих розплавів, крім HF і H_3PO_4 . Гідрофенхлорид роз'їдає порцеляну при температурі 800 °C, а вище 1000 °C порцеляна руйнується під впливом хлору. При одночасній присутності в цих газах карбонвмісних речовин дія HCl і Cl_2 проявляється при більш низьких температурах. Порцеляна поступово руйнується також і при контакті з розплавами гідроксидів лужних металів, кальцію і барію або їх концентрованими водними розчинами.

До складу порцеляни входять SiO_2 (75 %), Al_2O_3 (19...21 %), K_2O (3...4 %). Порцеляну застосовують для виготовлення тиглів, човників, чашок, ступок, шпателів, склянок та інших виробів. Тонкостінні порцелянові тиглі можна вносити прямо в полум'я газового пальника, а потім охолоджувати до кімнатної температури. Товстостінні склянки та чашки необхідно нагрівати з обережністю, їх не можна гріти на відкритому полум'ї, а потрібно застосовувати сітки з азбестовою накладкою.

1.2 ОСНОВНІ ВИДИ ХІМІЧНОГО ПОСУДУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ

1.2.1 ХІМІЧНІ СКЛЯНКИ, КОЛБИ І РЕТОРТИ¹

Хімічні склянки - це низькі або високі циліндри з носиком або без нього, плоскодонні або круглодонні. Їх виготовляють із різних сортів скла та порцеляни, а також полімерних матеріалів. Вони бувають тонкостінними і товстостінними, мірними і простими. Склянки із фторопласта-4 застосовують у роботах із сильно агресивними речовинами, а поліетиленові або поліпропіленові - для експериментів за участю фтороводневої кислоти. Якщо потрібно підтримувати певну температуру під час реакції або при фільтруванні осаду, то застосовують склянки з термостатуючою сорочкою. Синтези речовин з масою до 1 кг проводять у стаканах-реакторах із пришліфованою кришкою, яка має кілька тубусів для введення в склянку осі мішалки, труб холодильника і ділильної лійки та інших пристосувань. У таких посудинах можна підтримувати вакуум або невеликий надлишковий тиск.

Нагрівати хімічні склянки на відкритому вогні газового пальника не можна через можливе їх розтріскування. Треба обов'язково під склянку підкладати азбестовану сітку або застосовувати для нагрівання рідинні бані, електричні плитки з керамічною поверхнею.

Колби бувають круглодонними (рис.1.1,а), плоскодонними, конічними, гостродонними, грушоподібними (рис.1.1,б), з різним числом горловин і відростків, зі шліфами і без шліфів, з термостатуючою сорочкою і нижнім спуском та іншими конструкціями. Об'єм колб може коливатися від 10 см³ до 10 дм³, а термостійкість досягати 800...1000°C. Колби призначені для проведення препаративних і аналітичних робіт. В

¹ Рисунки розділу 1.2 запозичені з сайтів фірм, які займаються закупівлею та продажем лабораторного посуду : ООО "МАНКОР", ООО "Химлаборреактив"

залежності від складності, колби можуть мати від однієї до чотирьох горловин для обладнання їх мішалками, холодильниками, дозаторами, кранами для з'єднання з вакуумною системою або для подачі газу та ін.



а

б

Рисунок 1.1 – Колби круглодонні (а), грушоподібні (б)

Грушовидні колби необхідні тоді, коли при перегонці рідини пара не повинна перегріватися в кінці процесу. Обігрівана поверхня такої колби не зменшується при зниженні дзеркала рідини.

Колба К'ельдаля має довге горло і грушоподібну нижню частину. Її застосовують для визначення азоту і виготовляють зі скла марки "пірекс"(рис. 1.2).



Рисунок 1.2 – Колба К'ельдаля

Колби Вальтера та Келлера мають широке горло для введення усередину посудин різних пристосувань через гумову пробку або без неї.

Вузькодонні колби можуть мати від одного до трьох горл. Їх застосовують у тих випадках, коли при перегонці рідини необхідно

залишити невеликий її об'єм або видалити з розчину рідку фазу повністю, сконцентрувавши сухий залишок у вузькій частині колби.

Перевагою різного виду **плоскодонних** колб є стійке положення на лабораторному столі. Звичайні **конічні** колби звуться колбами **Ерленмейера** (рис. 1.3). Вони мають, як правило, плоске дно, але горло їх може забезпечуватися пришліфованою пробкою і навіть мати сферичний шліф, що дозволяє повертати під потрібним кутом трубки різного призначення, які вставляють у колбу. Отвір зазвичай має злегка закруглені краї, щоб колбу можна було легко закрити гумовою пробкою або ватою. Конічна форма дозволяє легко перемішувати вміст в процесі експерименту або рукою, або спеціальним лабораторним шейкером чи магнітною мішалкою. Вузьке горло зберігає вміст від розливання, а також воно краще зберігає від випаровування, ніж лабораторний стакан. Плоске дно конічної колби не дозволяє їй перекидатися.

Основна область застосування колб Ерленмейера - титриметричні методи аналізу.



Рисунок 1.3 – Колби Ерленмейера

Для перегонки рідин застосовують досить різноманітні за конструкцією колби. Найбільш простими з них є колби Вюрца - круглодонні колби з бічним відростком, до якого приєднують холодильник. Для роботи з рідинами з високою температурою кипіння відросток повинен бути розташований ближче до кулястої частини

колби. Легкокиплячі рідини переганяють у колбах Вюрца² з відростком, розташованим ближче до відкритого кінця горла (рис. 1.4). У цьому випадку в дистилят попадає менше бризок рідини. Випускається з верхньою, середньою та нижньою відвідними трубками. Об'єм від 25 до 1000 см³.



Рисунок 1.4 – Колба Вюрца

Колба Кляйзена — призначена для перегонки під звичайним тиском або вакуумної перегонки. Являє собою круглодонну або гостродонну колбу, від горла якої відходить друге горло, що має відвідну трубку (рис. 1.5 а).

Колба Фаворського — призначена для перегонки під звичайним тиском або вакуумної перегонки. Являє собою двогорлу гостродонну колбу, верхнє горло якої має відвідну трубку (рис. 1.5 б).

Колба Богданова — призначена для перегонки парафіну (зокрема, під вакуумом) і визначення інтервалу кипіння (рис. 1.5 в).

Колба Бунзена³ — колба, яка призначена для фільтрування під вакуумом. Товстостінна, конічної форми, у верхній частині має відросток для з'єднання з вакуум-насосом або з лінією вакууму (рис.1.5 г). Товщина стінок колб становить 3...8 мм, що дозволяє витримувати граничний залишковий тиск не більше 1400 Па. Об'єм колб коливається від 100 см³

² **Шарль Адольф Вюрц** (фр. *Charles Adolphe Würtz*) — французький хімік, член Паризької академії наук (1867) і її президент з 1881 р., член-кореспондент Петербурзької АН (1873).

³ **Роберт Вільгельм Бунзен** (1811-1899) - німецький хімік. Він народився в Геттінгені в сім'ї професора університету, який одночасно виконував обов'язки університетського бібліотекаря. Вже з десяти років Роберт займався виконанням різних хімічних дослідів в своїй домашній лабораторії та виготовленням саморобних приладів для експериментів.

до 5,0 дм³. При фільтруванні великої кількості рідини застосовують колби з нижнім тубусом, для зливу фільтрату в цьому випадку перед зливом відключають водоструминний насос і в колбу впускають повітря. Для видалення фільтрату без відключення вакууму використовують колби Бунзена із триходовим краном.

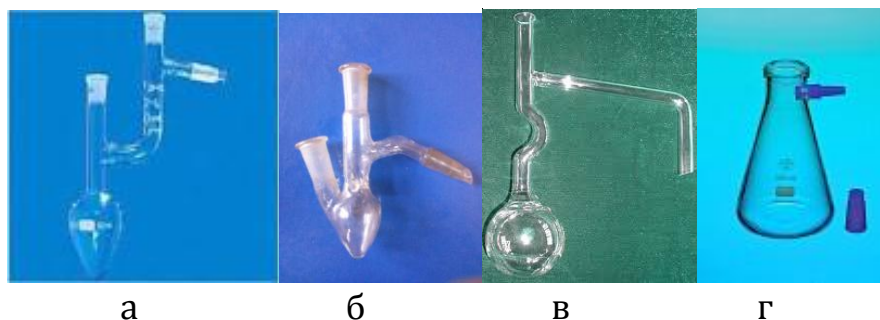


Рисунок 1.5 – Колба Кляйзена (а), колба Фаворського (б), колба Богданова (в), колба Бунзена (г)

Реторти - старий алхімічний посуд, що застосовувався в середньовіччя для одержання сульфатної і нітратної кислот (рис. 1.6). Місткість реторт зазвичай становить 2...3 дм³. Зараз реторти застосовують для перетоплювання рідин з високою температурою кипіння, які легко конденсуються вже при повітряному охолодженні.



Рисунок 1.6 – Реторта

Реторти обладнують спеціальними приймачами конденсату. Верхній тубус із пробкою в реторті служить для їх завантаження, введення термометра або для дозування рідин у процесі перегонки. Його використовують і для очищення реторт.

1.2.2 ДЗВОНИ, КОВПАКИ, СКЛЯНКИ І ПРОБІРКИ

Дзвони - посудини з товстими стінками від 3,0 мм до 6,0 мм, пришліфованою нижньою частиною та фланцем. Шліф притирають до

товстого плоского скла і змазують для герметичності. Застосовують дзвони для демонстраційних досвідів у великих аудиторіях, коли можливе виділення шкідливих речовин у вигляді аерозолі. Експериментатори використовують дзвони для контрольних дослідів з легкозаймистими речовинами.

Ковпаки випускають двох типів: з одним або двома тубусами. Вони, як і дзвони, мають товсті стінки і пришліфовану нижню частину без дна. Тубуси в ковпаків потрібні для створення в них вакууму, введення реагентів, видалення продуктів реакції. Ковпаки дозволяють проводити візуальні спостереження за реакціями з невеликими порціями речовин у випадку підозри на їх здатність до запалення, вибуху або виділення отрутних газів.

Склянки - посудини різноманітного призначення - від посудин для зберігання твердих і рідких речовин до посудин, що застосовуються для одержання і очищення газів (рис. 1.7а,б).

Для очищення газів і як запобіжні посудини застосовують склянки Дрекслея, Мюнке, Тищенко, Салюцо-Вульфа та безіменних авторів.

Склянку Дрекслея найбільш часто застосовують у лабораторній практиці (рис. 1.7а). Промивну рідину наливають у склянку до $1/2$ її висоти, а трубку, що доходить майже до дна склянки, приєднують до джерела газу.

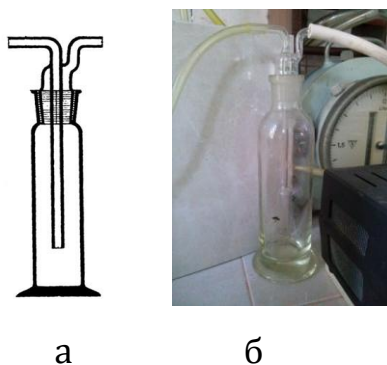


Рисунок 1.7 – Склянка Дрекслея (а), склянка Мюнке (б)

Більш ефективно промивання газу досягається або створенням перегородки знизу склянки з пористого скла, або приплавленням до

нижнього кінця центральної трубки пластинки або циліндра з пористого скла, що забезпечує тонке дроблення пухирців газу.

Для лужних водних розчинів застосовують склянки Дрекслея, виготовлені з поліетилену та поліпропілену. Центральна трубка таких склянок закінчується пористим фторопластовим або поліпропіленовим патроном. Для полегшення фільтрації газу через пористу скляну перегородку її роблять широкою.

Склянка Мюнке має замість центральної трубки циліндричну посудину і тому при зменшенні тиску з боку подачі газу рідина заповнює цю посудину і не перекидається в ту частину приладу, звідки надходить газ. Падіння тиску та поява вакууму особливо часто трапляється в приладі, у якому газ одержують при термічному розкладанні речовини. Склянка Мюнке виконує в такий спосіб дві функції: очищення газу і запобігання приладу від перекидання до нього поглинальної рідини (рис. 1.7б).

Склянка із гвинтоподібною центральною трубкою сприяє збільшенню часу контакту кожного пухирця газу, який проходить через рідину, з розчином у ній реагентом. Пухирці газу, піднімаючись по гвинтоподібній спіралі, проходять у цій склянці більш довгий шлях, ніж у звичайних склянках Дрекслея. Одночасно така склянка є й запобіжною, як склянка Мюнке. Склянки із гвинтоподібною центральною трубкою застосовують при швидкості потоку газу не більше 60 дм³/год. При такій швидкості відбувається роздільний рух пухирців газу по спіралі.

При невеликих кількостях очищуваного газу і порівняно невеликому вмісті в ньому домішок, які легко видаляються, застосовують склянки пробірочного типу з діаметром 20...25 мм і висотою до шліфа від 100 до 150 мм. Іноді такі склянки за допомогою гумових шлангів поєднують у батарею, що складається із трьох і більш послідовно з'єднаних посудин.

Склянки Тищенко можна використовувати як для рідких, так і для твердих реагентів (рис. 1.8). Рідину в склянку Тищенко наливають на $1/4$ її висоти. Газ, що очищується, проходить у такій склянці через отвір у нижній частині перегородки, і з появою вакууму з боку джерела газу рідина із правого відділення просто перетікає в ліве, а газ повторно очищається. У склянці Тищенко для твердих речовин внутрішня перегородка трохи не доходить до нижньої пришліфованої пробки, що служить дном склянки.

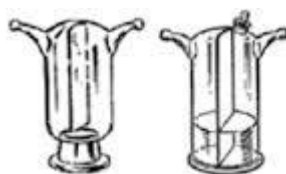


Рисунок 1.8 – Склянки Тищенко

Склянки Салюцо-Вульфа виготовляють із товстостінного скла 2,5...3,0 мм з різним числом тубусів (рис. 1.9). Застосовують для одержання і промивання газів, як запобіжні посудини перед водоструминним насосом, для зберігання чистої води та титрованих розчинів, дозаторів рідин.



Рисунок 1.9 – Склянки Салюцо-Вульфа

1.2.3 ПРОМИВАЛКИ, ЕКСИКАТОРИ І ПОСУДИНИ Д'ЮАРА

Промивалки – це посудини, які дозволяють направити тонкий струмінь рідини на осад для його промивання на фільтрі або для його змивання зі стінок склянки або фільтра (рис.1.10). Промивалки застосовують також і для видалення забруднень зі стінок посудин перед роботою.

Ексикатори - товстостінні скляні (рис. 1.11,а,б) або з полімерних матеріалів (рис 1.11,в) посудини із пришліфованою кришкою для висушування та зберігання речовин, що легко поглинають вологу з повітря.



Рисунок 1.10 – Промивалки



а

б

в

Рисунок 1.11 – Ексикатори

Всі ексикатори мають перфорований порцеляновий диск, покритий з однієї сторони глазур'ю. На диску розміщаються посудини з висушуваними речовинами. Ексикатори поділяють на **ексикатори Шейблера** (рис. 1.11,а) і **вакуум-ексикатори** (рис. 1.11,б,в). Вакуум-ексикатори дозволяють швидше і повніше видаляти вологу з висушуваної речовини. Щоб зняти кришку вакуум-ексикатора, спочатку треба впустити в нього повітря, обережно відкриваючи кран, інакше потік повітря, що переривається, може розкидати висушену речовину. Після цього кришку знімають так само, як і в ексикаторі Шейблера.

Вакуум-ексикатор, виготовлений з полімерних матеріалів має поліпропіленовий корпус і прозору високу кришку з полікарбонату із

двома тубусами верхньої або бічної частини кришки, що, як і у скляних ексикаторах, пришліфована (рис. 1.11,в). Бічний вакуумний кран виготовлений з тефлону. Внутрішній перфорований диск виконаний з поліпропілену.

Посудини **Д'юара та Вейнгольда** – це двостінні та багатостінні посудини з вакуумованим простором між стінками. Їх застосовують для зберігання рідких газів. Щоб захистити посудини від тепловипромінювання, їх внутрішні стінки посріблені або покриті міддю. У посудинах Д'юара та Вейнгольда теплообмін здійснюється практично за рахунок випромінювання і теплопровідності уздовж стінок. Для зменшення ступеня випаровуваності рідкого газу посудини роблять тристінними та багатостінними. Їх виготовляють із термостійкого скла або з металу. Простір між стінками евакуюють до 0,001 Па в посудини зі скла та до 0,01 Па в посудини з металу. Для зменшення випаровування рідкого газу горло посудини роблять вузьким і високим. Верхній отвір звичайно закривають для зменшення втрат газу пенопластовою пробкою, що не перешкоджає відлітанню випарюваного газу.

Скляні посудини Д'юара встановлюють у пластмасовому корпусі, між стінками посудини і корпуса розміщують гофрований картон (поролон, повсть або коркову крихту), а нижню частину посудини спирають на пінопластову або гумову пробку з невеликим отвором в центрі. Для переливання рідких газів на невеликі відстані застосовують трубки Д'юара.

1.2.4 КРАНИ, ЗАТИСКИ, КЛАПАНИ, ЗАТВОРИ ТА КРАПЛЕУЛОВЛЮВАЧІ

Запірні пристосування різного виду є важливими вузлами приладів та установок. Вони дають можливість регулювати потоки газів

і рідин, підтримувати вакуум або надлишковий тиск, запобігати контактам контрольованої фази з навколишнім середовищем. Від їх надійності залежить правильність хімічного аналізу і якості синтезованої речовини.

Крани. Прості крани одноходові і багатоходові. Крани можуть бути скляними та з фторопластовою пробкою. У готовому до використання крані пробку прив'язують міцною ниткою до муфти крана, щоб вона не втратилася під час зберігання,

Затиски застосовують для регулювання потоків газу і рідини по шлангах і для закріплення шліфів. Традиційними є **затиски Гофмана та Мора**. Перевагою використання затиску Гофмана є те, що його можна встановлювати на шланг уже зібраного приладу, при цьому немає необхідності залишати вільним один з кінців шланга. При роботі із пружинним затиском Мору кінець шланга необхідно залишати вільним. Цей затиск встановлюють на гумових шлангах бюреток із чистою водою, коли в експериментатора вільна тільки одна рука і простий стиск затиску дозволить одержати потрібний потік рідини.

При зберіганні шліфів у зібраному виді між ними поміщають невеликі шматочки тонкого паперу, щоб попередити можливість заїдання шліфа. У такому вигляді зберігають скляні крани та посудини зі шліфами. Перед початком роботи шліфи змащують. Змащення підвищує герметичність з'єднання, охороняє його від роз'їдання агресивними середовищами і заїдання, полегшує обертання притертих поверхонь. Вибір змащення залежить від виду роботи та складу рідини або газу.

У природі немає універсальних змащень стійких до всіх хімічних і температурних впливів. Тому вибір змащення багато в чому залежить від типу роботи.

Жирове мастило Рамзая⁴ використовується при роботі з вакуумом. Воно являє собою розчин сирого каучуку у вазеліні та парафіні. Для його одержання змішують сирий каучук, вазелін і парафін у співвідношеннях від 7:3:1 до 16:8:1.

Апієзонове мастило (апієзон) - суміш високомолекулярних напіврідких вуглеводнів - продуктів переробки нафти, очищених від летучих домішок. Апієзон стійкий до дії галогенів, але через значну текучість легко видавлюється зі шліфів.

Силіконове мастило - суміш безбарвних кремнійорганічних сполук, що характеризується хімічною інертністю, гідрофобністю, термоокиснювальною стабільністю, відносно малою зміною в'язкості зі зміною температури. Мастило може бути використане при температурах до 200⁰С (вище 200⁰С воно полімеризується з виділенням газу).

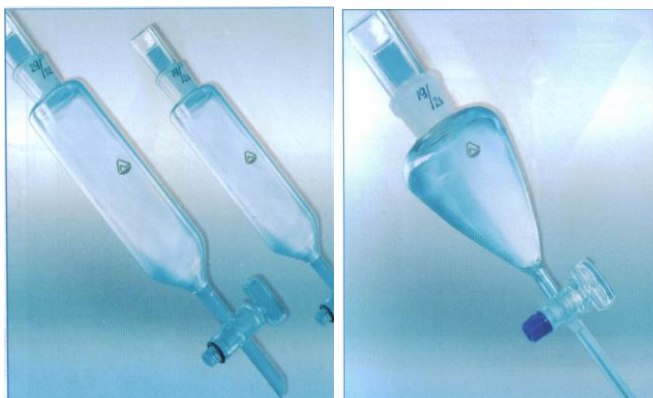
Фторопластове мастило - змащення на основі фторопласта-3 з низьким ступенем полімеризації. На таке мастило не діє озон, оксид сірки (VI), димляча нітратна кислота, галогени та інші сильні окисники. Мастильні властивості фторопластового мастила поступаються тільки властивостям силіконового.

1.2.5 ДІЛИЛЬНІ ТА КРАПЛИННІ ЛІЙКИ, АМПУЛИ І БЮКСИ

Ділильні лійки - це подовжена циліндрична або грушоподібна посудина, застосовувана найчастіше для поділу рідин, що не змішуються (рис. 1.12,а). Трубка в ділильних лійок може бути короткою та трохи подовженою залежно від умов використання, але діаметр трубки повинен бути таким, щоб рідина в ній не затримувалася. Кран, як правило, не змащують для запобігання потрапляння змащення в рідину,

⁴ Рамзай Вільям (1852-1916) англійський хімік і фізик, що відкрив кілька благородних газів, лауреат Нобелівської премії.

тому переважно використовують ділильні лійки із фторопластовими кранами або кранами із прозорими оплавленими шліфами.



а

б

Рисунок 1.12 – Ділильні(а) та краплинні (б) лійки

Краплинні лійки мають довгий кінець і сферичну верхню частину (рис. 1.12,б). Вони слугують для дозування рідини, яку вводять у реакційну посудину краплями або невеликими порціями.

Крапельниці - посудини для рідин, які витрачають по краплях (рис. 1.13). В одних крапельницях набір рідини в піпетку здійснюється за допомогою гумових балончиків, в інших рідина витікає при нахиленні посудин, у третіх - при ослабленні натиску пальця на піпетку.



Рисунок 1.13 – Крапельниці

Ампули - запаяні посудини зі скла для збереження твердих речовин, рідин і газів. Товстостінні ампули застосовують для зберігання зріджених газів. Ампули використовують також для проведення реакцій під тиском.

Фіксанали - заздалегідь приготовлені в строго певних кількостях реактиви, які використовують для одержання розчинів потрібної концентрації.

Бюкси - скляні посудини із пришліфованою кришкою, застосовувані для зберігання і зважування рідких і твердих речовин у невеликих кількостях, зразків і проб. Пришліфовані поверхні в бюксах не змащують, щоб уникнути потрапляння змащення в речовину. Якщо потрібна висока герметичність, то застосовують бюкси із прозорими оплавленими шліфами. Зважування човників після спалюванні або прожарювання проби речовини виконують у бюксах типу "собачка". Застосовують такі бюкси в тих випадках, коли залишок від спалювання або прожарювання може взаємодіяти з повітрям і його домішками.

1.2.6 ХОЛОДИЛЬНИКИ

Холодильник - це прилад для конденсації пари за допомогою охолоджувального середовища, найчастіше води (рис. 1.14).



а б в г д

Рисунок 1.14 – Холодильники

Холодильники встановлюють або похило, коли потрібно зібрати конденсат у приймачі, або вертикально для повернення конденсату в колбу з киплячою рідиною. У цьому випадку холодильник називають *зворотним*.

Якщо температура затвердіння конденсату вище температури охолодної води, то в холодильник подають нагріту в термостаті воду, що запобігає намерзанню конденсату у внутрішній трубці холодильника.

Прямоточний холодильник Вейгеля-Лібіха (рис. 1.14,а,б). Цей холодильник звичайно застосовують для перегонки рідин з температурою кипіння від 100 до 150°C. Холодильник має охолодну сорочку відносно великого діаметра. Коефіцієнт теплообміну зменшується зі збільшенням довжини холодильника, тому доцільно застосовувати замість одного довгого холодильника два холодильники менших розмірів. Холодильник Вейгеля-Лібіха може виконувати функції і повітряного холодильника, якщо його розташувати вертикально і пару висококиплячої рідини направити в сорочку через верхній відросток, а з нижнього відбирати конденсат. У результаті розігріву в центральній трубці виникне безперервний вертикальний потік холодного повітря. У цьому випадку найбільш ефективні холодильники з більш широкою центральною трубкою та можливо меншим діаметром оточуючої її сорочки.

Кульковий холодильник Аліна є типовим зворотним холодильником (рис. 1.14,в,г). Завдяки більшій поверхні охолодження холодильники Аліна коротше холодильників Вейгеля-Лібіха. Через кульковий холодильник зручно вставляти вісь мішалки, вводити в реактор різні речовини, які добре змиваються в колбу конденсатом при підігріванні. Звичайне число кульок у таких холодильників коливається від 3 до 8. По ефективності як зворотний холодильник Аліна поступається холодильнику Діброта, який витримує значні перепади температур.

Холодильник Веста має охолодну сорочку невеликого діаметра, близько розташовану до центральної троху вигнутої трубки. Він більше продуктивний, чим холодильник Вейгеля-Лібіха. У тих самих умовах перегонки рідини холодильник Веста має вдвічі більший коефіцієнт теплообміну, чим прямоточний.

Холодильник Дімрота рекомендується як зворотний холодильник (рис. 1.14,д). Він має найбільш високий коефіцієнт теплообміну. Його не використовують для фракційної перегонки рідких сумішей через великий газовий об'єм і здатність затримувати в похиленому положенні багато конденсату.

1.2.7 СТУПКИ, ЧАШКИ, ТИГЛІ, ЧОВНИКИ ТА ШПАТЕЛІ

Ступки служать для ручного здрібнювання твердих речовин. Вибір ступки залежить від твердості речовини (рис 1.15). Вони можуть бути порцеляновими, металевими, з полістиролу, скляними і агатовими. Твердість матеріалу ступки завжди повинна бути більше твердості стираної речовини. Здрібнювання твердої речовини, яку б ступку не вибрали, приводить до забруднення її матеріалом ступки. Тому здрібнювання особливо чистих речовин варто проводити іншим способом.

Для грубого здрібнювання технічних продуктів застосовують сталеву **ступку Абіха**, виготовлену з в'язкої, ударостійкої хромонікелевої сталі. Кінець сталевої маточки, що стикається з речовиною, має насічку. Речовину дроблять ударом молотка по маточці, повертаючи її після кожного удару. Остаточне здрібнювання і розтирання речовини ведуть шляхом обертання маточки з легким натиском уже без застосування молотка. Для зручності видалення здрібненого матеріалу циліндр ступки роблять знімним.

Порцелянові ступки найпоширеніші в лабораторіях (рис 1.15,а). Для стирання речовини його насипають у ступку на 1/3 її об'єму. Спочатку обережними ударами маточки розбивають великі шматки, доводячи їх до розмірів пшеничного зерна, а потім повільно розтирають круговими рухами маточки, не притискаючи її сильно до стінок ступки. Під час здрібнювання речовину періодично зчищають зі стінок і маточки

порцеляновим шпателем, збираючи речовину до центра ступки. Гігроскопічні і токсичні речовини подрібнюють, помістивши ступку з маточкою в поліетиленовий пакет, відкритий верх якого зав'язують у кінця маточки. При здрібнюванні зав'язане місце намагаються втримувати рукою.

Агатові ступки по зовнішньому вигляді аналогічні порцеляновим і використовуються для тих же цілей (рис 1.15,б). Максимальне завантаження стираної речовини в такій ступці не повинне перевищувати 2 см³. Кристали кварцу SiO₂, корунду Al₂O₃, каситериту SnO₂ та інших речовин із твердістю більше 6 одиниць по шкалі Мооса в агатових ступках розтирати не можна через механічну деструкцію останніх.



Рисунок 1.15 – Порцелянова та агатова ступки

Втрата маси ступки і маточки (в %) при стиранні корунду та кварцу в порцеляновій ступці становить відповідно 10,2 і 4,3, а в агатовій - 2,1 і 1,2.

Для змішування легко стираних речовин, у яких неприпустима присутність домішок сполук металів, використовують *ступки з полістиролу* з маточкою з органічного скла.

Чашки застосовують для випарювання різних за складом розчинів і для робіт з біологічними середовищами (рис 1.16). Вони можуть бути порцеляновими, платиновими, срібними, кварцовими, зі скла марки "пірекс".

Порцелянові чашки можуть бути плоскодонними та круглодонними. Усередині вони покриті глазур'ю, зовні глазур доходить до $1/3-1/2$ висоти від краю чашки. Круглодонні чашки легше очищати від залишків випареної речовини. Крім того в таких чашках до кінця випарювання розчину осад збирається в центрі, а не розмазується по всьому дну, як у плоскодонних. Останні варто застосовувати для випарювання розчинів до початку кристалізації речовини. Така чашка при охолодженні упареного розчину перетворюється в кристалізатор.



Рисунок 1.16 – Чашка для випарювання

Платинові чашки мають форму порцелянових: їх застосовують для випарювання розчинів, що містять фтороводневу кислоту і її солі. Перед роботою платинові чашки обробляють 6 М хлороводневою кислотою до зникнення жовтувато-фіолетових плям (сполуки заліза) на їхній поверхні, яка повинна бути сріблястою і незабарвленою [2].

У порцелянових чашках розчини упарюють або на рідинних банях, або на повітряних чи піщаних. Упарювати розчини в скляних і кварцових чашках на піщаних банях не рекомендується. При використанні платинових чашок пісок бані повинен бути ретельно оброблений розведеною хлороводневою кислотою для видалення з нього домішок сполук заліза.

Скляні та кварцові чашки Коха використовують для зберігання твердих нелетучих речовин і для біологічних робіт, а **чашки Петрі**, виготовлені з більш тонкостінного скла з невисоким бортиком, застосовують у демонстраційних досвідах, а також для зважування

твердих речовин і випарювання на повітрі розчинів (як кристалізатори) (рис 1.17).



Рисунок 1.17 – Чашки Петрі

Тиглі - конічні посудини з вогнетривких матеріалів для прожарювання або спалювання різних речовин в аналітичних операціях (рис 1.18). Виготовляють тиглі з кераміки, скла та металів. Всі тиглі, як правило, обладнують кришками (рис. 1.19).



Рисунок 1.18 – Тигель порцеляновий



Рисунок 1.19 – Платиновий (зліва) і кварцовий тиглі

Нагрівають тиглі або в тигельних і муфельних печах, або на газових пальниках без азбестованих сіток, розміщаючи тигель у порцеляновому трикутнику. Порцелянові тиглі витримують нагрівання до 1200°C . Більш термостійкими є тиглі з алунда (до 1500°C), графіту (у відновній атмосфері до 3000°C). Виготовляють тиглі і з інших вогнетривких матеріалів. Тиглі із платини, срібла і нікелю витримують

нагрівання без деформації відповідно до 1400, 700 і 1100°C. Область застосування тиглів із цих металів визначається їхньою хімічною стійкістю.

Тиглі типу "човник" використовуються для прожарювання речовин при їхньому аналізі та для синтезу невеликих кількостей сполук шляхом взаємодії твердих фаз із газами при нагріванні (рис 1.20). "Човники" виготовляють із тих же матеріалів, що й звичайні тиглі. Порцелянові човники глазур'ю не покривають; звичайно вони мають кільце, за яке їх можна витягати з муфельної печі або з трубки-реактора.



Рисунок 1.20 – Тигель типу «човник»

Шпателі-ложки або шпателі бувають порцелянові, платинові, з нержавіючої сталі, полімерних матеріалів. Вони необхідні для витягування речовин з посудин, для змішування твердих речовин, зняття осадів з фільтрів (рис 1.21).



Рисунок 1.21 – Шпателі-ложки

Годинникові скельця слугують кришками хімічних склянок, колб і мініатюрних чашок для зважування невеликих кількостей речовин або випарювання.

1.2.8 МІРНИЙ ПОСУД

Користуватися слід тільки добре вимитим посудом. Піпетки і бюретки перед використанням сполоснути 2-3 рази невеликими порціями розчину, який мають вимірювати. Після закінчення роботи піпетки миють дистильованою водою (у випадку роботи з водними розчинами) або етиловим спиртом, прополіскують 2-3 рази дистильованою водою, встановлюють в штатив для піпеток або в сухий скляний циліндр і прикривають паперовим ковпачком або перевернутою пробіркою для захисту від пилу.

Для точного вимірювання об'єму рідини використовують мірний посуд з мітками, що вказують на їх номінальний об'єм. До мірного посуду належать бюретки, мірні колби, піпетки, мірні циліндри, мензурки і градуйовані пробірки.

Мірний посуд, що випускається промисловістю, калібрований на вливання чи виливання. Бюретки, колби, піпетки, що використовуються для точних вимірювань, калібрують за зразком, зазвичай при 20°C (рис 1.22). Згідно з цим, бюретки, мірні колби і піпетки виготовляються 1-го чи 2-го класів точності. Допустиме відхилення для бюреток і градуйованих піпеток 1-го класу точності відповідає половині ціни найменшого ділення шкали, для 2-го класу — ціні найменшого ділення шкали [3].



Рисунок 1.22 – Мірний посуд

Зміна об'єму мірного посуду внаслідок стискання або розширення скла при зміні температури незначні, що дає можливість користування нею при температурі, що відрізняється від 20°C на декілька градусів, без

поправки. Наприклад, об'єм колби ємністю 1 дм³, каліброваної при 20°C, буде при 26°C дорівнювати 1000,15 см³.

Бюретки. Бюретки призначаються для вимірювання точних об'ємів рідини при титруванні і для других операцій (рис 1.23). Прямі бюретки випускаються з краном і без нього.



Рисунок 1.23 – Бюретки

Бюретки без крану – це скляні градуйовані трубки, верхній кінець яких відкритий, а нижній закінчується оливою. На оливу надівається затвор, що складається з резинової трубки 6...7 см довжиною, в яку попередньо вставлена скляна намистина, що закриває простір трубки. Замість намистини можна застосовувати металічний пружинний затиск. У вільний кінець резинової трубки вставляють скляну трубку з відтягнутим кінцем довжиною 5...6 см. Прямі бюретки з одно- і двоходовим спусковими кранами випускаються також з боковим відводом. Відвід служить для заповнення бюретки титрованим розчином із запасної ємності. Бюретки випускаються у звичайному виконанні і з автоматичною установкою нуля. Мікробюретки випускаються 1-го і 2-го класу точності. Відхилення від номінального об'єму мікробюреток при 20°C на весь об'єм для бюреток 1 класу точності $\pm 0,006$ см³, для бюреток 2 класу точності $\pm 0,015$ см³ [3].

В лабораторній практиці найбільшого поширення отримали бюретки з автоматичним нулем і склянкою. Меніск розчину, що надходить, автоматично встановлюється на нульовій мітці. При створенні тиску в склянці за допомогою резинового нагнітаючого балону рідина піднімається по зовнішній трубі, що живить, і заповнює

бюретку вище нульової позначки. Як тільки припиниться нагнітання повітря, надлишок рідини зливається в склянку через ту саму трубку, отвір якої знаходиться на рівні нульової відмітки. Випускаються такі бюретки 2 класу точності.

1.3 ОСНОВНІ ПРИЙОМИ РОБОТИ З ПОСУДОМ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1.3.1 МИТТЯ ХІМІЧНОГО ПОСУДУ

Поверхня скляних, порцелянових, металевих і полімерних матеріалів може містити жирові та смолисті забруднення, органічні і неорганічні сполуки та аерозольні частинки. Домішки можуть сорбуватися на поверхні або вимиватися зі стінок хімічного посуду.

На забруднення, що попадають у хімічний посуд з повітря, часто не звертають уваги, тому що вони візуально часто непомітні. Тим часом міське повітря містить пил, до якого входять SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Pb, сполуки купруму, натрію, хлориди, сульфати та інші домішки. Особливо багато в повітрі хімічних лабораторій домішок гідроген хлориду, аміаку та хлориду амонію.

Вміння мити хімічний посуд являється тією частиною лабораторної техніки, знання якої є обов'язковим для кожного працівника лабораторії. Хімічний посуд має бути чистим; без цієї умови працювати неможливо. Тому необхідно навчитися мити посуд так добре, щоб була абсолютна впевненість в його чистоті.

Існує декілька способів миття хімічного посуду.

1. Миття водою. В тих випадках, коли хімічний посуд не забруднений смолою, жирними та іншими нерозчинними у воді речовинами, посуд можна мити теплою водою. Посуд вважається чистим, якщо на його стінках не залишається окремих крапель, а вода

залишає на них рівномірну тонку плівку.

Якщо на стінках посуду був наліт будь яких солей чи осад, посуд очищають (попередньо змочивши водою) спеціальною щіткою і вже потім остаточно миють водою. При роботі зі щіткою (йоржем) необхідно слідкувати, щоб його нижній кінець не вдарявся ні об дно, ні об стінки посуду, так як цим кінцем можна вибити дно або проломити стінку.

Добре вимитий у теплій воді посуд обов'язково 2-3 рази споліскують дистильованою водою для видалення солей, що містяться у водопровідній воді (наявність солей у водопровідній воді легко виявити за білим нальотом, випарувавши каплю води на часовому склі).

У великих лабораторіях, де наявне окреме приміщення для миття посуду (так звані мийки), інколи застосовуються спеціальні пристосування для миття посуду й парою.

Для миття пробірок водою або парою нескладно зробити в будь-якій майстерні пристосуванням, яке складається з чотирикутної міцної коробки з подвійним дном. У верхнє дно вправлено 65 трубок довжиною по 170 мм і діаметром, який пристосовується до найбільш вживаних пробірок. Кожна така трубка зверху має спіральну пружину. При надіванні на трубку пробірка своїм дном тримається на цій спіралі. Коробка має стік для води і забезпечена двома кранами: один - для води, другий - для пари. Таким чином, миття пробірок може здійснюватися як водою, так і парою.

Якщо у працівника залишаються непотрібні розчини, які містять солі ртуті, срібла, золота, платини та йоду, то їх не можна виливати в раковину, їх потрібно зібрати в спеціально призначені для цього банки. Із зібраних в них розчинів можна регенерувати зазначені метали.

В раковину також не можна виливати і викидати концентровані розчини кислот і лугів, хромову суміш, що погано пахнуть та отруйні речовини, металевий натрій. Концентровані кислоти та луги мають бути

попередньо добре розбавлені або, найкраще, нейтралізовані з метою запобігання руйнуванню каналізаційної системи. Речовини, що погано пахнуть, та отруйні речовини мають бути знешкоджені тим чи іншим способом залежно від його характеру. При виливанні їх в раковину можливе їх випаровування та отруєння повітря в лабораторії.

2. Миття паром. Посуд не завжди може бути вимитий однією водою; наприклад, таким способом неможливо видалити забруднення жирними речовинами. Значно кращих результатів можна досягнути, якщо мити посуд струменем водяної пари. Цим способом миття посуду являється найкращим, але він мало застосовується, оскільки вимагає тривалого часу. Якщо зазвичай колбу можна вмити за 5...10 хв, то для миття паром потрібна мінімум година. В тих випадках, коли вимагається особливо чистий посуд, його попередньо миють яким-небудь звичайним способом, після чого піддають пропарюванню.

Миття посуду паром здійснюється наступним чином: в колбу об'ємом 3...5 дм³ до половини наливається вода, на дно розташовують декілька пористих кусочків пемзи або скляні капіляри (для рівномірного та спокійного кипіння). Колба закривається пробкою, яка щільно входить в горловину колби. В пробку вставляється трубка для виведення пари і лійка, через яку буде стікати назад в колбу конденсат із посуду, що миється. Кінець лійки для запобігання прориву пари опущений у воду приблизно на 2...3 см. Верхній кінець трубки вводиться в предмет, що миється, який укріплюється в кільці або лапці спеціально поставленого штативу. Після миття паром посуд не перевертаючи, висушують або в сушильній шафі, або продуванням чистого повітря, або ж просто на повітрі.

3. Миття хромовою сумішшю. Дуже часто в лабораторіях для миття посуду застосовується хромово суміш. Застосування її ґрунтується на тому, що хромовокислі солі в кислому розчині є сильними окисниками.

Зазвичай для приготування хромової суміші беруть сульфатну кислоту, додають до неї близько 5 % кристалічного подрібненого в ступці порошку $K_2Cr_2O_7$ і обережно нагрівають у фарфоровій чашці на водяній бані до тих пір, поки увесь $K_2Cr_2O_7$ не перейде у розчин. Утворюється суміш, яка руйнує більшість органічних речовин і перетворює сполуки металів у добре розчинні у воді гідросульфати і гідрохромати, так як містить деяку кількість оксиду хрому (VI) – більш сильного окисника, ніж дихромат калію і концентрована сульфатна кислота [1]:



У тих випадках, коли посуд не відмивається водою, його миють трохи підігрітою хромовою сумішшю. Остання наливається в забруднений посуд, споліснутий спочатку водою, до 1/3 – 1/4 об'єму і нею обережно і помалу змочують внутрішні стінки посуду. Після цього хромову суміш виливають назад в той же посуд, в якому вона зберігається, при цьому намагаються змочити нею не змочені стінки посуду і особливо найбільш забруднені частини. Зливши всю суміш, її змивають не відразу, а дають посуду постояти декілька хвилин. Обмивання посуду хромовою сумішшю проводять спочатку звичайною, краще теплою водою, а потім дистильованою. Іноді цю процедуру з хромовою сумішшю необхідно проводити не один раз.

Одного разу приготовлена хромову суміш служить дуже довго. Після тривалого використання її колір із темно-помаранчевого переходить в темно-зелений, що і є ознакою її подальшої непридатності для миття. В лабораторії завжди має бути запас хромової суміші.

Хромову суміш дуже сильно діє на тваринну та рослинну тканини (шкіру та одяг) і тому працювати з нею необхідно дуже обережно. Іноколи доводиться мити такий хімічний посуд, наливати в який хромову суміш досить складно, тому хромову суміш засмоктують в піпетку за

допомогою гумової груші без балону. До груші приєднується гумова трубка, кінець якої насаджується на піпетку. Стиснувши рукою грушу, щоб вигнати з неї повітря, і закривши великим пальцем отвір для надходження повітря, піпетку опускають у хромову суміш. Одночасно з цим поступово розжимають руку, завдяки чому всередині піпетки утворюється розрідження і хромову суміш починає набиратися в піпетку. Набравши повну піпетку і протримавши в ній хромову суміш 1...2 хв., забирають великий палець від отвору груші та дають рідині стекти. Повторивши дану процедуру декілька разів, піпетку миють як завжди.

Піпетки та бюретки і схожі на них довгі трубки мити хромовою сумішшю зручно також наступним способом. Беруть товстий циліндр такої висоти, щоб трубка могла бути занурена в нього більш ніж на половину. В ньому розміщують трубки, що підлягають миттю і заливають циліндр майже до верху хромовою сумішшю. Давши постояти деякий час, трубки виймають і розміщують в циліндр зворотнім кінцем. Хромову суміш не застосовується, якщо посуд забруднений такими речовинами як парафін, гас, віск, мінеральні масла, мастила та продукти перегонки нафти. В таких випадках застосовується миття парою або органічними розчинниками.

Необхідно відмітити, що хромову суміш краще використовувати легко підігрітою, хоча б до 45...50 °C, тоді вона діє сильніше і результат миття нею значно покращується [1].

Обробку посуду проводять у витяжній шафі, тому що суміш виділяє отруйний і леткий оксид CrO_3 . Суміш стає непридатною, як тільки вона набуває зеленого забарвлення в результаті відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} . Зберігають суміш у товстостінній порцеляновій склянці, закритій товстою скляною пластинкою. Хромову суміш непридатно для очищення скляних пористих фільтрів та інших пористих мас через сильну

адсорбцію іонів хромату порами (фільтри набувають зеленого забарвлення). Іони хрому не вилучаються з пор навіть при багаторазовому кип'ятінні скляних фільтрів у чистій воді.

4. Миття перманганатом калію. Крім хромової суміші, ефективним засобом для миття посуду являється 5 % розчин KMnO_4 .

Розчин KMnO_4 є сильним окисником, особливо підігрітий і підкислений сульфатною кислотою; його наливають в посуд, який необхідно попередньо вимити гарячою водою і щіткою. Потім тонким струменем додають небагато сульфатної кислоти, що викликає розігрівання, яке цілком достатнє для видалення забруднення. Сульфатну кислоту необхідно брати без значного надлишку, в такій кількості, щоб після її додавання температура розчину була 50...60 °C. Зазвичай до 100 см³ розчину KMnO_4 є достатнім додавання 3...5 см³ сульфатної кислоти [1,3].

Необхідно брати саме сульфатну кислоту і ні в якому разі не соляну, оскільки остання буде окиснюватись перманганатом до вільного хлору, що може призвести до отруєння працівників.

Інколи після миття посуду перманганатом на його стінках з'являється бурий наліт, який можна видалити, сполоснувши посуд слабким розчином щавелевої або іншої органічної кислоти. Після цього посуд миють водою. При роботі з кислим розчином перманганату калію необхідно дотримуватися тих же прийомів миття і заходів обережності, які описані вище для хромової суміші. Відпрацьований кислий розчин перманганату калію зазвичай виливається і повторно не використовується. Якщо ж розчин перманганату калію не підкислений, його можна використовувати декілька разів. Кислим розчином перманганату дуже добре очищаються ртутні насоси, трубки барометрів.

5. Миття сульфатною кислотою. Коли посуд забруднений смолистими речовинами, нерозчинними у воді, а також в тих випадках,

коли в лабораторії немає готової хромової суміші, посуд можна мити концентрованою сульфатною кислотою або концентрованим до 40 % розчином лугу NaOH. Смоли здебільшого розчиняються або в кислоті, або в лузі, і замість того, щоб для їх видалення витратити дорогі органічні розчинники, необхідно використовувати спочатку сульфатну кислоту або луг. Для цієї мети в посуд наливають кислоту або луг в такій кількості, щоб їх об'єм дорівнював об'єму смоли або був трохи більше останнього, але так, щоб можна було без ризику струсити посуд. Коли смоли дуже багато, процедуру необхідно проводити декілька разів. Час обробки кислотою або лугом залежить від особливостей смоли. В одних випадках смолу можна видалити, струшуючи колбу впродовж 5...10 хв, в інших випадках доводиться обробляти смолу протягом кількох годин, періодично струшуючи колбу.

Працювати з концентрованою сульфатною кислотою і лугом необхідно обережно; кислоту не можна виливати в раковину. Забруднена смолою сульфатна кислота або луг обов'язково повинні зливатися в спеціальну глиняну або скляну банку, яка завжди повинна стояти біля водопровідної раковини. Зливати в одну банку кислоту та луг не можна, оскільки при цьому буде проходити нейтралізація, яка супроводжується сильним розігрівом, внаслідок якого те, що міститься в банці, може розбризкатися.

Крім розчинів гідроксиду натрію або калію, доцільно використовувати і менш сильні луги, наприклад, вапняне молоко, що досить зручно для миття посуду, забрудненого гасом. Для цього в посуд наливають розчин вапняного молока концентрацією 5...10 % і енергійно струшують, повторюючи операцію 2...3 рази. Не слід брати багато вапняного молока; на колбу ємністю 1 дм³ достатньо 100...200 см³ [1].

Після обробки вапняним молоком посуд миють теплою водою.

6. Миття органічними розчинами. До органічних розчинників

відносяться ацетон, спирт, петролейний ефір, бензин, CCl_4 та інші розчинники.

Органічні розчинники застосовуються для видалення з посуду смолистих та інших органічних речовин, які не розчинилися ні у воді, ні в кислоті, ні в лузі. Більшість органічних розчинників вогненебезпечні, а тому операції з ними мають проводитися подалі від вогню обов'язково під витяжною шафою. Викидати ці забруднені органічні розчинники не варто, їх необхідно збирати кожен окремо та час від часу регенерувати. Регенерація полягає в тому, що забруднений розчинник очищується перегонкою.

7. Миття іншими миючими засобами. Для миття посуду можуть використовуватися й інші речовини, наприклад, мило, та особливо 10%-вий розчин фосфату натрію, який має гарні миючі властивості.

При митті колб водою, милом і фосфатом натрію буває корисно накидати всередину колби шматочки чистого фільтрувального або іншого м'якого паперу, механічно видаляючи зі стінок забруднення, що пристали.

Суміш Комаровського складається з рівних об'ємів 5...6 %-вого водного розчину пероксиду водню і 6 М хлоридної кислоти. Її застосовують для видалення поверхневих забруднень зі скла, кварцу та полімерних матеріалів. Ця суміш залишає поверхню більше чистою, чим хромова або перманганатна. Перед використанням суміш Комаровського підігрівають до 30...40 °С, а після ополіскування посудин чистою водою перевіряють на відсутність у воді іонів Cl^- (проба з AgNO_3) [3].

Абсолютно недопустимо застосовувати для механічної чистки посуду пісок, оскільки він руйнує скло з утворенням мікротріщин. При нагріванні посуду, який має подряпини, зазвичай тріскається.

Методом контролю чистоти відмитої скляної та кварцової поверхні є спостереження за поведінкою на ній водяної плівки. Якщо

поверхня вільна від домішок гідрофобних речовин (малорозчинні речовини, які не взаємодіють з водою), то водяна плівка розподіляється тонким рівномірним шаром, змочуючи всю поверхню посудини без розривів у водяній плівці. Забруднена поверхня змочується водою нерівномірно, окремими ділянками.

1.3.2 СУШІННЯ ХІМІЧНОГО ПОСУДУ

Добре вимитий посуд в деяких випадках має бути добре висушений. Сухий посуд потрібен, коли робота повинна проводитись за відсутності слідів вологи. Якщо ж робота буде проводитися з водними розчинами, то, як правило, сушіння посуду нераціональне. Сушіння посуду може проводитися по-різному:

1. Сушіння на кілочках є найпоширенішим способом. З цією метою в лабораторії має бути спеціальна дошка з кілочками, яка зазвичай розміщується над раковиною для миття посуду. Вимитий посуд надівається на кілочки і залишається на них до тих пір, доки не висохне. Необхідно слідкувати за чистотою кілочків і протирати їх.

Щоб уникнути можливого забруднення посуду об кілочки, їх необхідно попередньо обгорнути чистим фільтрувальним папером і вже потім розміщувати на них посуд. Коли на кілочках сушиться лійка, її також корисно обгорнути шматком фільтрувального паперу, особливо якщо посуд залишається на кілочках до ранку наступного дня;

2. Сушіння на сушильному столі. Недоліком сушіння посуду на кілочках є його можливе забруднення. Тому в аналітичних лабораторіях, для яких чистота посуду є надзвичайно важливою, користуються сушильними столами. Це звичайний стіл, в кришці якого прорізані круглі отвори різного діаметру. Вимитий посуд розміщають в гніздо відповідного діаметру. Таким чином, внутрішня поверхня ємності уникає забруднень. На деякій відстані від кришки столу, під нею

влаштується пласка лійка із тонкого шару металу, для запобігання стікання води на підлогу;

3. Сушіння повітрям. Коли вимитий посуд відразу використовується, сушіння можна проводити струменем повітря. В тих лабораторіях, де немає підведення стисненого повітря, для сушіння необхідно використовувати гумові груші. Сушити можна як холодним, так і нагрітим повітрям. В обох випадках вільний кінець гумової груші насаджується на скляну з оплавленим кінцем трубку такої довжини, щоб вона підходила до дна і зверху залишався ще кінець її приблизно 10 см. Через посуд, що висушується, продувають повітря до повного видалення слідів вологи. Якщо висушується піпетка, то її можна насадити безпосередньо на гумову трубку груші.

При сушінні теплим повітрям скляна трубка або посуд нагріваються над вогнем або у полум'ї при безперервному продуванні повітрям. Нагрівання має проводитися обережно, оскільки у випадках нерівномірного нагрівання посуд може тріснути від краплі води, що знаходиться на стінках, тому посуд потрібно постійно повертати.

Мірний посуд (піпетки, мірні колби) нагрівати над полум'ям не можна;

4. Сушіння спиртом та ефіром. Іноді буває необхідно швидко висушити той чи інший посуд. В такому випадку, витерши посуд зверху фільтрувальним папером, його ополіскують спочатку чистим етиловим спиртом, а потім чистим сірчаним ефіром. Пари ефіру видаляють продуванням холодного повітря.

Цей прийом висушування оснований на тому, що при ополіскуванні ефіром в ньому розчиняється спирт; сам же ефір, маючи низьку температуру кипіння, легко випаровується при продуванні повітря. Залишки спирту та ефіру виливати в раковину не слід; вони повинні збиратися окремо для регенерації;

5. Сушіння в сушильній шафі. Швидке висушування посуду можна проводити також у сушильній шафі. Звичайно в сушильну шафу посуд ставлять після того, як він деякий час постояв перевернутим, в результаті чого з нього витікає вся зайва рідина. Сушіння має проводитися за температури 80...100 °С. На полицю шафи необхідно покласти шматок чистого фільтрувального паперу. Після сушіння в сушильній шафі посуд відразу використовувати не можна, він має охолонути.

При митті посуду необхідно пам'ятати наступне:

1. посуд завжди має бути вимитий максимально чисто і ополіснутий дистильованою водою;
2. при роботі з йоржем необхідно слідкувати, щоб нижнім кінцем не пробити дно і не проломити стінки;
3. при сушінні посуду необхідно слідкувати, щоб він не забруднився;
4. при митті посуду різними органічними розчинниками останні необхідно економити;
5. цінні осадки та розчини (йод, срібло, платина, ртуть та ін.) при підготовці посуду до миття не можна виливати чи викидати в раковину, а потрібно зібрати в окремі склянки;
6. концентровані розчини кислот та лугів, речовин, що погано пахнуть, та отруйних речовин, хромову суміш, металевий натрій, не можна викидати/виливати до раковини;
7. при митті кислотами, лугами, хромовою сумішшю необхідно дотримуватися всіх правил і норм техніки безпеки.

1.3.3 ЗВАЖУВАННЯ ТА ПРИНЦИП РОБОТИ НА ВАГАХ

Ваги – прилади для визначення маси тіла. Масу тіла знаходять створенням за допомогою врівноважуючої сили, що повертає рухливу

частину ваг у вихідне положення рівноваги, тобто ваги є порівнюючим пристроєм.

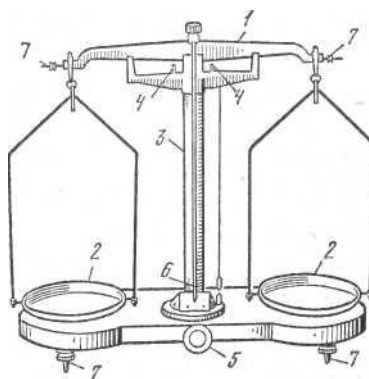
У лабораторній практиці одиницею маси m є грам (г) і міліграм (мг). Лабораторні ваги традиційно ділять на **технохімічні** (звичайно більш грубі) і **аналітичні**.

За способом створення врівноважуючої сили ваги поділяють на **механічні гирьові** (рівноплечі та нерівноплечі) і **квadrантні** (маятниковий врівноважуючий пристрій), **пружинні** (торсійні), **гідростатичні, електронні**.

Методи зважування поділяють на дві принципово різні групи – метод порівняння з мірою та метод безпосередньої оцінки. За методом порівняння з мірою масу вантажу приймають за таку, що дорівнює масі порівнюваних з ним гирьок (просте зважування) або обчислюють як суму значень маси гирьок і показань вагів (точне зважування). Метод безпосередньої оцінки полягає у визначенні маси наважки за відліковим пристроєм вагів без застосування гирьок.

У більшості сучасних механічних лабораторних ваг використовується диференційний метод зважування, при якому більша частина вимірюваної маси тіла (понад 99 %) врівноважується гирями або противагою (нульовий метод), а мала різниця, що залишилася, між масою зважуваного тіла і масою гирьок визначається за кутом відхилення коромисла від вихідного положення рівноваги (безпосередній метод) за допомогою відлікових шкал.

В залежності від характеру експерименту, що виконується, зважування проводять з різним ступенем точності. При зважуванні на технохімічних терезах (рис. 1.24) точність зважування $\pm 0,01$ г. Головною їх частиною є рівноплече коромисло 1, до якого підвішені чашки 2. Коромисло за допомогою призми спирається на колонку 3.



1 – рівноплече коромисло, 2 – чашки, 3 – колонка, 4 – аретир, 5 – ручка аретира, 6 – стрілка, 7 – регулювальні гвинти.

Рисунок 1.24 – Технохімічні терези [3]

Ваги забезпечені спеціальним пристроєм - аретиром 4, який дозволяє злегка піднімати коромисло над опорою, завдяки чому охороняється від зносу призма. В неробочому стані, а також при кожній зміні навантаження на чашках терези повинні бути аретовані. Коли навантаження на чашках встановлене, терези переводять в робоче положення плавним поворотом ручки аретиру 5 і спостерігають за коливаннями коромисла за показниками стрілки 6. Ваги забезпечені також регулювальними гвинтами 7 для горизонтальної установки за відвісом і для врівноваження при ненавантажених чашках.

До терезів додається коробочка з наважками наступного номіналу: 100; 50; 20; 20, 10, 5, 2, 2; 0,5; 0,2; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,02; 0,01 г.

Правила зважування на технохімічних терезах

1. Починаючи зважування, потрібно переконатися, що ваги встановлені горизонтально і на чашках немає залишених предметів і наважок, просипаних реактивів тощо.

2. Перевірити нульову точку ваг. Для цього плавно повернути ручку аретира і спостерігати коливання коромисла. Якщо стрілка відхиляється вправо і вліво на однакове число поділок, то нульова точка терезів збігається з нулем шкали. У разі необхідності регулювання ваг проводиться лаборантом.

3. На ліву чашку ваг розміщують зважуваний предмет, на праву - наважку. Не можна зважувати забруднені, мокрі або гарячі предмети і насипати хімічні речовини безпосередньо на чашку ваг.

4. Класти на ваги і знімати предмети і наважки можна тільки в аретованому положенні терезів.

5. Наважки ставлять на чашку ваг пінцетом. Кожен раз після установки або заміни наважки ручку аретира повертають і перевіряють відхилення стрілки. При наближенні ваг до стану рівноваги відхилення стрілки стають більш плавними.

6. Спосіб найбільш швидкого досягнення рівноваги терезів полягає в послідовному підборі наважок, починаючи з великих і закінчуючи найменшими.

7. Визначивши набір наважок, при якому ваги знаходяться в рівновазі, підраховують масу і записують у лабораторний журнал.

8. Забирають наважки пінцетом з чашки ваг в коробочку і знімають зважуваний предмет.

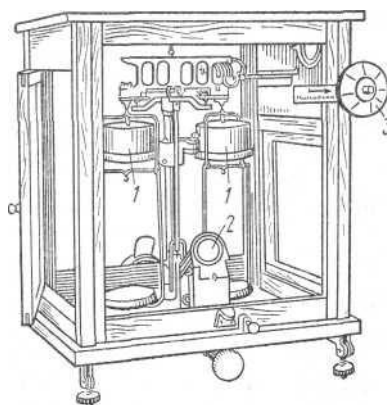
9. Якщо зважують на вагах розраховану кількість речовини, то, зваживши тару, додають на чашку ваг наважку відповідної маси, а в тару насипають речовину в кількості, необхідній для встановлення рівноваги. Насипаючи речовину шпателем або порцелянкової ложкою, тару щоразу знімають з чашки вагів щоб уникнути її забруднення.

10. Після закінчення зважування ваги повинні залишатися готовими до подальшої роботи.

У хімічному аналізі потрібна підвищена точність зважування (до $\pm 0,0001$ г). Для цього застосовують аналітичні терези різної конструкції. Вони обладнані твердими призмами, які слугують опорами коливань самого коромисла і підвішених на ньому чашок. Від збереження призм залежить точність зважування. Спеціальний пристрій (аретир) роз'єднує призми і опори в неробочому положенні ваг. Для оберігання

від пилу і випадкових коливань повітря ваги розміщують у скляні вітрини.

Демпферні аналітичні терези АДВ-200 (рис. 1.25) відрізняються наявністю демпферів 1, які швидко гасять коливання коромисла. Крім того, стрілка цих ваг зв'язана з оптичним пристроєм, що дозволяє відраховувати на оптичній шкалі 2 міліграми і десятку частку міліграма. Наважка від 0,01 до 0,5 г в цих терезах навантажується на спеціальну планку коромисла поворотом лімба 3.



1 – демпфери, 2- оптична шкала, 3 - лімб

Рисунок 1.25 – Демпферні аналітичні терези [3]

При зважуванні на аналітичних вагах забороняється:

- ставити на ваги гарячі або вологі предмети;
- зважувати леткі речовини у відкритій тарі,
- зважувати на звичайному папері (тільки на кальці);
- переносити наважки руками;
- брати наважки з інших наборів;
- залишати ваги після зважування не приведеними в стан рівноваги;
- відходити від ваг під час зважування;
- починати зважування, не поклавши поруч з вагами лабораторний журнал.

Правила зважування на аналітичних демпферних вагах:

1. Включити освітлювальний пристрій за допомогою вилки в електричну мережу.

2. Оглянути ваги: дверцята вітрини повинні бути закриті, чашки не навантажені і чисті, пристрої для навішування міліграмових наважок (лімби) встановлені в нульовому положенні.

3. Плавно повернути ручку аретира вліво до відмови. На екрані при цьому повинна з'явитися оптична шкала, що рухається. Після зупинки шкали нульове ділення має збігатися з вертикальною чорною лінією на екрані. Якщо виявлено невелике відхилення від нуля, то потрібно відрегулювати положення екрану поворотом спеціальної ручки. Після цього знову аретувати терези і ще раз перевірити встановлення нульової точки.

4. На лівій чашці ваг розміщують зважуваний предмет і закривають дверцята.

5. На праву чашку вагів пінцетом поміщають наважки, починаючи з найбільшого за номіналом, орієнтовно оцінивши масу предмета. Поставивши наважку на чашку вагів, лівою рукою злегка повертають ручку аретира, не відпускаючи її. Якщо на екрані з'являються шкала з від'ємними значеннями, це означає, що маса наважки більше маси предмета; зазвичай так буває на початку зважування: шкала з позитивними значеннями з'являється, коли маса наважки менше маси предмета. Ручку аретира повертають у вихідне положення. Наважку, що перевищує за масою предмет, замінюють на чергову меншу і знімають показники шкали до отримання значення наважки, що відповідає цілому числу грамів даного предмета. Після цього дверцята з правої сторони вагів закривають.

6. Навантаження від 0,1 до 0,9 г поміщають на правому плечі коромисла плавним поворотом зовнішнього диска (великого лімба) в правій верхній частині вітрини. Спочатку доцільно встановити диск на 0,5 г і перевірити показання шкали. Подальшим обертанням диска в будь-яку сторону поступово наближаються до маси предмета.

Знайшовши число десятих часток грама, починають встановлювати соті частки обертанням внутрішнього диска (малого лімба). Послідовність дій така ж, як при обертанні зовнішнього диска. У міру наближення навантаження до маси предмета відхилення коромисла стають повільними, і тоді потрібно перейти від неповного повороту ручки аретира до повного повороту та до спостереження за оптичною шкалою.

В лабораторний журнал записують масу предмета, ставлячи перед комою масу наважок на чашці, перші дві цифри після коми – показники на лімбах спочатку великому, а потім малому, дві наступні цифри – показники оптичної шкали. Записавши результат, ваги переводять в аретоване положення.

7. Знімають зважений предмет, диски обережно переводять в нульове положення, наважки знімають з чашки і, на закінчення, перевіряють незмінність нульової точки вагів.

В аналітичних вагах новітніх типів рівноваги знаходяться біля коромисла (вбудовані гирі) і навішуються на нього або механічним, або автоматичним пристосуванням при зважуванні речовини. У цьому випадку підбирання гир стає набагато легше і простіше, усувається необхідність у ретельному центруванні на чашці гир великої маси. Виключається також відкривання дверцят вагів, і тому усередині їх не створюються повітряні вихри, що порушують температурний режим зважування.

У сучасних аналітичних вагах застосовують для відліку відхилення стрілки оптичні пристрої, що дозволяють доводити точність відліку до 0,001...0,005 мм. Для зменшення числа коливань коромисла біля положення рівноваги, а отже, і переміщення стрілки зі шкалою або уздовж шкали, застосовують заспокоювачі коливань – демпфери.

Демпфер (нім. Dampfer – глушитель) може мати різну будову. Найбільшого поширення набули демпфер Кюрі і пластинчастий демпфер. При нахиленні коромисла вагів верхній стакан демпфера Кюрі стискає в нижньому нерухомому стакані повітря і змушує його виходити довгим звивистим шляхом назовні. Робота виходу повітря відбувається за рахунок енергії коливань коромисла, що і призводить до швидкого гальмування коливань.

У пластинчастому демпфері роль верхнього стакану виконує плоский диск-поршень, жорстко скріплений з кінцем коромисла вагів. Диск пересувається в стакані з невеликим радіальним зазором. Такий демпфер застосовують переважно у двопризменних вагах.

Чутливість вагів – це мінімальна зміна маси, яку ваги у змозі визначити. Чутливість коромислових вагів визначають числом поділок шкали, яку вказує стрілка коромисла при навантаженні чашки 1 мг. Чим менше маса предмета, що викликає відхилення стрілки на одну поділку шкали, тим більш чутливі ваги. Чутливість вагів – це ціна (у мг) однієї поділки шкали.

1.4 РОБОТА З ХІМІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ

Результативність роботи хіміка значною мірою залежить від ступеня чистоти застосовуваних речовин. Всі хімічні продукти поділяються на чотири групи:

1. **сирі продукти** - природного походження та напівфабрикати з великим вмістом домішок;
2. **технічні продукти**, вироблені хімічними підприємствами, з відносно невеликим вмістом домішок;
3. **реактиви**, призначені для аналітичних, препаративних та інших робіт у лабораторіях;

4. **продукти особливої чистоти**, якість яких значно вище хімічних реактивів.

У лабораторній практиці використовують реактиви та особливо чисті речовини, якість яких регламентується стандартами й технічними умовами.

1.4.1 КВАЛІФІКАЦІЯ РЕАКТИВІВ І ВИСОКОЧИСТИХ РЕЧОВИН

Залежно від вмісту основної речовини та допустимих домішок для хімічних реактивів встановлені наступні кваліфікації (табл. 1.2).

Чистий (ч.) - нижча кваліфікація реактиву. Вміст основної речовини $\geq 98\%$; вміст домішок або нелеткого залишку від 0,01 % до 0,5 %; залишок після прожарювання - до 0,5 %. Можуть застосовуватися в найрізноманітніших роботах як навчального, так і виробничого характеру.

Чистий для аналізу (ч.д.а.). Ця кваліфікація характеризує аналітичне застосування препарату. Вміст основної речовини $\geq 99\%$. Призначені для аналітичних робіт, що виконуються з великою точністю, використовуються в науково-дослідних роботах.

Хімічно чистий (х.ч.). Вищий ступінь чистоти препарату. Вміст окремих домішок у межах від $1 \cdot 10^{-3}\%$ до $1 \cdot 10^{-5}\%$ і нелеткого залишку $\leq 0,1\%$; залишок після прожарювання $\leq 0,1\%$. Призначені для відповідальних наукових досліджень, використовуються як речовини, по яких встановлюються титри робочих розчинів (речовин).

Варто мати на увазі, що при виробництві чистих речовин, як правило, дуже легко вдається знизити вміст домішок з 0,1...1 % до сотих часток відсотка. Подальше очищення є значно більше складним і трудомістким завданням. При роботі з реактивами завжди треба пам'ятати, що зниження вмісту домішок навіть на один порядок

приводить до дуже різкого зростання ціни реактиву. Тому не слід використовувати для маловідповідальних робіт препарати високої чистоти.

На тарі для реактиву кожної кваліфікації на етикетці нанесена кольорова смуга, яка відповідає вмісту основного компоненту (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Кваліфікація реактивів

кваліфікація	Вміст основної речовини, %	Назва кольору
чистий	≥ 98	зелений
чистий для аналізу	≥ 99	синій
хімічно чистий	$\geq 99,9$	червоний
особливо чистий	$\geq 99,99$	жовтий
інші		ясно-коричневий

Високочисті речовини підрозділяють на спектрально-чисті (сп.ч.), еталонної чистоти (в.е.ч.), і особливо чисті (ос.ч.). Основні споживачі таких препаратів - промисловість напівпровідникових матеріалів, радіоелектроніка, квантова електроніка.

Вміст основної речовини та граничний вміст небажаних домішок в еталонно-чистих речовинах повинні відповідати марці еталона.

Перед символом ос.ч. знаходиться цифра, що позначає загальний відсотковий вміст лімітованих домішок, а після символу – дві цифри, розділені тире; перша означає число лімітованих домішок, а друга – максимальний вміст цих домішок (у відсотках), виражений як абсолютне значення показника ступеня рядкового множника. Наприклад, марка речовини еталонної чистоти, що містить 99,998 % основної речовини, в якому лімітується три домішки, причому їхній загальний зміст не повинний перевищувати $1 \cdot 10^{-5}$ %, позначається «002 ос.ч. 3–5». Вміст домішок в особливо чистих речовинах лімітується в межах 10^{-5} – 10^{-10} %.

Якщо в речовині ос.ч. лімітуються лише неорганічні домішки, то за символом ос.ч. знаходяться дві цифри, перша з яких вказує число лімітованих домішок, а друга – їхній сумарний вміст (у відсотках), виражений як абсолютне значення показника ступеня порядкового множника. Наприклад, марка «кремній ос.ч. 21–5» означає, що в кремнії лімітований вміст 21 неорганічної домішки, сумарний вміст яких не перевищує 10^{-5} %.

Якщо для особливо чистих речовин лімітуються тільки органічні домішки, перед символом ос.ч. ставляться букви «оп» із цифрою, що позначає їхній граничний вміст. Наприклад, марка особливо чистої речовини із сумарним вмістом органічних домішок 0,001 % ($1 \cdot 10^{-3}$ %) позначається «оп-3 ос.ч.».

Марка ос.ч. речовин, для яких лімітуються як неорганічні, так і органічні домішки, позначається з урахуванням вмісту цих домішок. Наприклад, марка речовини, для якого сума органічних домішок лімітується величиною 10^{-4} %, а сума восьми неорганічних домішок становить 10^{-5} %, позначається «оп-4 ос.ч. 8-5».

Хімічні реактиви класифікують часто за областю їх переважного застосування: індикатори, барвники для мікроскопії, для хроматографії (сорбенти, носії, нерухомі фази та ін.), для люмінофорів, для фотографії, для кріоскопії, для спектрального аналізу.

У багатьох випадках після назви реактиву вказується область застосування реактиву, а потім ступінь його чистоти. Наприклад: бензол для кріоскопії х.ч., судан Ж – барвник для мікроскопії ч.д.а., кальцію оксид для хроматографії ч.д.а.

Для особливо чистих речовин існує також наступна класифікація. Речовини ос.ч. поділяються на три класи А, В і С (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Класифікація особливо чистих речовин

Підклас	Кольори етикетки	Вміст основного компонента, %	Вміст домішок, %
A1	Коричневий	99,9	10^{-1}
A2	Сірий	99,99	10^{-2}
B3	Синій	99,999	10^{-3}
B4	Блакитний	99,9999	10^{-4}
B5	Темно-зелений	99,99999	10^{-5}
B6	Ясно-зелений	99,999999	10^{-6}
C7	Червоний	99,9999999	10^{-7}
C8	Рожевий	99,99999999	10^{-8}
C9	Жовтогарячий	99,999999999	10^{-9}
C10	Ясно-жовтий	99,9999999999	10^{-10}

1.4.2 НЕБЕЗПЕЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕАКТИВІВ

Вологочутливість. Чисто фізичний характер (зволоження, розчинення), необоротна хім. реакція. Сульфіді, нітриди, фосфіди лужних і лужноземельних металів розкладаються водою з утворенням токсичних гідридів; галогеніди неметалів (PCl_3 , PCl_5 , S_2Cl_2) і галогенангідриди кислот гідролізуються з утворенням відповідних кислот; лужні, лужноземельні та пірофорні метали взаємодіють із виділенням водню.

Світлочутливість. Перебіг фотохімічних реакцій. Одні речовини при цьому змінюють кольори (алілбромід, анілін, солі бромисто- і йодистоводневих кислот, препарати ртуті, саліцилової кислоти, феноли), інші піддаються окисненню (фурфурол, ксантогідрол) або відновленню (сполуки срібла).

Теплочутливість. Значна зміна температурних умов при зберіганні реактиву може спричинити як оборотні (перехід в інший агрегатний стан), так і необоротні зміни властивостей. Речовини, що піддаються необоротним змінам при впливі тепла або холоду, називають термолабільними.

Формалін (водний розчин формальдегіду) при температурі нижче 9°C утворює осад параформу, що при нагріванні не переходить у розчин. Металеве олово (біле) при -30°C переходить в α -модифікацію (сіре) у вигляді сірого дрібного порошку.

Пожежонебезпечність. Групи пожежонебезпечних речовин:

1. Реактиви, здатні до розкладання з вибухом і за відсутності кисню повітря (перхлорат амонію, пікринова кислота, багато оксидів, азиди).
2. Стислі, зріджені і розчинені під тиском газу: легкозаймисті H_2 , метан, ацетилен, CO , аміак, сірководень, ціановодень; підтримуючі горіння стисле і зріджене повітря й кисень.
3. Реактиви, що виділяють при взаємодії з водою легкозаймисті газу (Na , K , Ca , CaH_2 , CaC_2).
4. Легкозаймисті рідини (ЛЗР), здатні без попереднього підігрівання займатися від короткочасного контакту із джерелом запалювання. **Температура спалаху** – найменша температура, при якій пара даної речовини утворює над поверхнею її суміш із повітрям, що спалахує при наближенні полум'я.
5. Легкозаймисті тверді реактиви, здатні займатися від джерела вогню й поширювати горіння по поверхні (червоний фосфор, сірка, селен, нітроцелюлоза, нафталін).
6. Самозаймисті реактиви, здатні при контакті з повітрям або іншими речовинами самонагріватися і самозайматися при нагріванні до порівняно невисоких температур (пірофорні метали, металоорганічні речовини, білий фосфор).
7. Реактиви з окисними властивостями, що сприяють розвитку горіння (не горючі, але виділяють кисень) - перекиси, нітратна кислота та деякі солі, хлорати, бромати, йодати, перманганати.

Отруйність. При роботі в хімічній лабораторії слід виходити з того, що всі хімічні речовини в тому або іншому ступені отруйні. Абсолютно нешкідлива тільки чиста вода. По ступеню дії на організм шкідливі речовини підрозділяються на чотири класи небезпеки:

1 – надзвичайно небезпечні; 2 – високонебезпечні; 3 – помірно небезпечні; 4 – малонебезпечні.

Клас Небезпеки шкідливих речовин встановлюють залежно від показників, наведених в табл. 1.4. Віднесення конкретної речовини до того або іншого класу небезпеки проводять за показником, значення якого відповідає найбільш високому класу небезпеки.

Таблиця 1.4 – Клас небезпеки шкідливих речовин

Показник	Норми для класу небезпеки			
	1	2	3	4
Гранично допустима концентрація шкідливих речовин у повітрі робочої зони виробничих приміщень ГДКрз, мг/м ³	<0,1	0,1-1,0	1,0-10,0	> 10,0

Обов'язковою умовою безпечної роботи з хімічними речовинами є не тільки знання класу небезпеки всіх реактивів і розчинників, з якими доводиться мати справу при повсякденній роботі, але також знання особливостей їх токсичної дії, основних заходів з профілактики отруєнь, симптомів отруєння і способів надання першої допомоги при отруєннях. Перед початком роботи з новими, незнайомими речовинами слід не тільки вивчити їх хімічні і фізичні властивості, але і обов'язково ознайомитися за довідником з їх токсичною дією і з гігієнічними нормативами.

1.4.3 КЛАСИФІКАЦІЯ РЕЧОВИН ЗА ТОКСИЧНІСТЮ

Умовно прийнято класифікувати всі хімічні речовини за характером їх дії на наступні групи:

1. Речовини, що викликають опіки або мають подразливу дію на шкірні покриви і слизові оболонки. До цієї групи відносяться всі концентровані мінеральні кислоти – сульфатна, хлоридна, нітратна та ін., а також луги – калію гідроксид, натрію гідроксид, вапняне молоко, аміак та ін.

2. Речовини, здатні до подразнення органів дихання, — фосген, хлор, хлорпикрин, аміак, оксиди сірки (IV) та (VI), оксиди нітрогену, оксиди хлору, фосфору. Вказані речовини можуть викликати як гострі, так і хронічні отруєння.

3. Речовини, які умовно називаються отрутами крові, тобто вражаючи кровотворні органи або здатні до хімічної взаємодії зі складовими частинами крові.

4. Речовини, що діють переважно на нервову систему. До них відносяться сірководень, сірковуглець, бензол, бензин, свинець, метиловий спирт, анілін, нітробензол.

Наведена класифікація є неповною, оскільки є багато речовин, які за основними ознаками можна віднести до будь-якої з перерахованих. Вона може бути зручна для оцінки шкідливої дії речовини з токсикологічної і медичної точок зору. Для розгляду ж питань, пов'язаних із заходами безпеки роботи з цими речовинами, доцільніше речовини класифікувати залежно від складу, хімічної природи і будови.

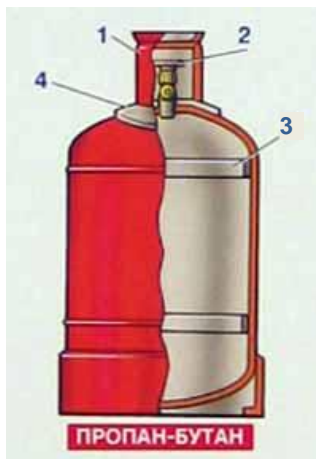
Умовно можна всі шкідливі і отруйні речовини розділити на два класи:

- 1) речовини неорганічного походження;
- 2) речовини органічного походження.

1.4.4 БАЛОНИ ТА ЇХ МАРКУВАННЯ

Деякі гази, що використовуються в лабораторії, тримають у балонах - сталевих циліндричних посудинах зі сферичним дном і

звуженою верхньою частиною, у яку ввернутий запірний вентиль. Для запобігання ушкодження вентилі на верхню частину балона надівається залізний ковпак. Нижня частина балона має приварену підставку ("башмак"), що дозволяє зберігати балон у вертикальному положенні (рис. 1.26).



1. Захисний ковпак, 2. Вентиль, 3. Підкладні кільця, 4. Паспортні дані

Рисунок 1.26 – Конструкція балону

Балони, призначені для зберігання газів (Cl_2 , NH_3 , SO_2 та ін.), що скраплюються під тиском, мають внутрішню трубку, яка йде від запірного вентилі до дна балона. Такі балони рекомендується застосовувати в переверненому вигляді, щоб кінець трубки виявлявся поза рідиною. У цьому випадку усувається можливий викид рідкого газу з вентилі. Запірні вентилі виготовляють із бронзи або сталі. Їхній корпус угвинчується у верхню частину балона.

Для запобігання помилкового наповнення балонів іншими газами передбачено розпізнавальне фарбування та маркування балонів (табл. 1.5).

У балонах, які містять зріджений газ, незалежно від кількості рідини в балоні манометр показує тиск пари. Балони з ацетиленом заповнені пористою масою (пемза, вугілля), просоченої розчином

ацетилену в ацетоні. Для балонів з киснем застосовують редуктори, що не містять прокладок з органічного матеріалу. Змазувати частини кисневого редуктора яким-небудь маслом, так само як і надягати на вихідний штуцер гумові та інші шланги з органічних матеріалів, крім фторопластових, категорично забороняється. У струмі кисню вони можуть запалитися, що спричинить вибух балона.

Таблиця 1.5 – Розпізнавальне фарбування промислових балонів зі стисненими газами [2]

Газ	Фарбування балона	Кольори напису	Тиск, атм	Можливі домішки
N ₂	Чорна	Жовтий	150	O ₂ , Ar, Ne, He
NH ₃	Темно-жовта	Чорний	30 (рідина)	H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , N ₂
H ₂ C ₂	Біла	Червоний	15...20(в ацетоні)	H ₂ O, O ₂ , N ₂ , (CH ₃) ₂ CO
H ₂	Темно-зелена	Червоний	150	N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ S
SO ₂	Чорна	Білий	6 (рідина)	H ₂ O, O ₂ , N ₂ , CO ₂
CO ₂	Чорна	Жовтий	125 (рідина)	O ₂ , N ₂ , H ₂ O, CO, SO ₂ , H ₂ S
O ₂	Світло-блакитна	Чорний	150	H ₂ , N ₂ , Ar, CO ₂ , H ₂ O
CH ₄	Червона	Білий	150	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O
Cl ₂	Зелена	Синій	30 (рідина)	O ₂ , N ₂ , HCl, CCl ₂ O, CO ₂

Вентиль, редуктор і манометри для балонів з аміаком і ацетиленом виготовляють тільки зі сталі. Всі запірні пристосування, що містять мідь (бронза, латунь), не повинні використатися при роботі з аміаком і ацетиленом через їхню взаємодію з міддю.

Балони зберігають у вертикальному положенні в спеціальних стійках або прикріплюють до стіни або лабораторного стола залізними хомутами. Балони варто розташовувати вдалині від опалювальних батарей, яких-небудь нагрівальних приладів та електричних щитків. Вони повинні бути захищені також від потрапляння прямих сонячних променів.

Балони призначенні для зберігання, перевезення та використання стиснених (азот, повітря, кисень, сірководень), зріджених (аміак, оксид сірки (IV), бутан) чи розчинених (ацетилен) газів під тиском вищим 0,07 МПа.

Безпечна експлуатація балонів забезпечується:

- необхідною механічною міцністю балонів і належним контролем за їх станом;
- запобіганням помилкового наповнення балонів іншими газами (наприклад, балонів для негорючих газів – горючими, балонів для горючих газів – киснем);
- дотриманням правил наповнення, транспортування, зберігання та використання балонів.

Необхідна механічна міцність балонів забезпечується їх якісним виготовленням та періодичною перевіркою. Балони для стиснених, зріджених та розчинених газів виготовляють зварними (робочий тиск у балоні до 3 МПа) або безшовними.

В процесі експлуатації балони проходять перевірку, які включають: огляд внутрішньої (при можливості) та зовнішньої поверхонь балонів; перевірку маси та міцності; гідравлічне випробовування. Огляд балонів здійснюється з метою виявлення на їх стінках корозії, тріщин, вм'ятин та інших пошкоджень для визначення придатності балонів до подальшої експлуатації. Якщо результати огляду незадовільні (виявлено тріщини, вм'ятини, заглибини понад 10 % від номінальної товщини стінки), то балони вибраковуються.

Величина пробного тиску і час витримки балонів під таким тиском встановлюється відповідними стандартами (для стандартних балонів) та технічними умовами (для нестандартних), при цьому пробний тиск повинен бути не менший ніж півтора значення робочого тиску.

Виключення із загальних правил опосвідчення стосуються балонів з ацетиленом – горючим газом, що широко використовується в промисловості для зварювання та розрізання металоконструкцій. З огляду на високу вибухонебезпечність ацетилену його зберігають у розчиненому вигляді у балонах, заповнених пористою масою, що

просочена ацетоном. При періодичних опосвідченнях пориста маса не виймається, а замість гідравлічного випробовування проводиться випробовування азотом. Балон при цьому опускають у воду на глибину не менше ніж 1 м. Стан пористої маси в балонах для ацетилену повинен перевірятися не рідше ніж через 24 місяці.

Опосвідчення балонів здійснюється підприємствами-наповнювачами, наповнювальними станціями та пунктами випробовування, які в установленому порядку одержали на це дозвіл у органах Держпромгірнагляду. Після проведення опосвідчення на верхній сферичній частині балона ставиться клеймо і зазначається дата наступного опосвідчення.

Окрім того, бокові штуцери вентилів балонів, що наповнюються горючими газами, мають ліву різьбу, а балонів, що наповнюються киснем та іншими негорючими газами – праву.

Експлуатація, транспортування та зберігання балонів на підприємстві повинні здійснюватись відповідно до вимог інструкції, затвердженої в установленому порядку. Працівники, які обслуговують балони, повинні пройти навчання та інструктаж відповідно до чинної нормативної документації. Залишковий тиск газу в балоні повинен бути не менше 0,05 МПа.

Основним пристроєм, що забезпечує безпеку при експлуатації балонів є редуктор, який знижує тиск стисненого газу до робочого. За конструктивним виконанням редуктори можуть бути різними (одно- та двокамерні, прямої та непрямої дії), однак у всіх редукторів камера низького тиску повинна мати манометр і пружинний запобіжний клапан, відрегульований на відповідний допустимий тиск.

Балони з газами зберігаються у спеціальних приміщеннях (складах) або під навісами, які захищають їх від атмосферних опадів та сонячних променів. Забороняється тримати в одному приміщенні

балони з киснем та горючими газами. Балони з отруйними газами зберігаються у спеціальних закритих приміщеннях. Склади для балонів з вибухо- та пожежонебезпечними газами повинні знаходитись у зоні блискавкозахисту.

Наповнені балони зберігаються у вертикальному положенні у спеціально обладнаних гніздах, клітках або огорожуються бар'єром для запобігання їх падіння. Балони з газом, повинні знаходитись на відстані не менше 1 м від радіаторів опалення та інших опалювальних приладів і не менше ніж 5 м від джерел відкритого вогню. Кисневі балони необхідно оберігати від забруднення будь-яким мастилом або жиром, оскільки вони можуть утворити вибухонебезпечну суміш з чистим киснем.

1.4.5 ПРИКЛАДИ КЛАСИФІКУВАННЯ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ

В прикладних дослідженнях і в дослідних препаративних операціях в лабораторних умовах фахівці з хімічної технології неорганічних речовин та з технології водоочищення найчастіше мають справу з залишками барвників і поверхнево-активних речовин (ПАР) в стічних промислових водах, котрі треба очистити від цих полютантів. Для того, щоб вірно підібрати відповідні прийоми і технології, звісно, треба знати і приймати до уваги склад і властивості речовин, які необхідно вилучити або видалити.

ТЕХНІЧНА КЛАСИФІКАЦІЯ БАРВНИКІВ

Фарбувальні речовини мають надзвичайно різноманітну будову. Вони володіють різними фізико-хімічними властивостями і по-різному відносяться до волокнистих матеріалів та інших об'єктів фарбування. Велике різноманіття барвників викликало необхідність створення їх

гнучкої наукової класифікації. Існує дві системи класифікації барвників – хімічна і технічна. Хімічна класифікація заснована на сучасних уявленнях про структуру молекул, природу хімічних зв'язків, теорію кольоровості речовин і передбачає розділення барвників на класи за ознакою спільності хромофорних систем. Ця класифікація відіграє велику роль у розвитку хімії і виробництві барвників. Проте вона не відображає технічних властивостей барвників, їх призначення і способів застосування. Тому виникла потреба в розробці технічної класифікації фарбувальних речовин, яка дозволила б вільно орієнтуватись у питаннях їх застосування, перш за все при фарбуванні волокнистих матеріалів, як природних, так і хімічних. Це тим більше необхідно, що барвники, які входять в один клас за хімічною класифікацією, можуть мати різне відношення до волокнистих та інших матеріалів, що фарбуються, і для застосування таких барвників необхідно використовувати абсолютно різні прийоми.

В якості критеріїв для відбору барвників за способами застосування враховують такі властивості барвників як розчинність у воді чи інших розчинниках, здатність до взаємодії із забарвленими полімерами, можливість перетворення у волокні в сполуки з новими властивостями.

Фарбування волокнистих та інших матеріалів може бути основане:

- 1) на хімічній реакції між барвником і функціональними групами полімеру;
- 2) на зв'язуванні барвника з полімером за допомогою адсорбційних сил;
- 3) на здатності барвників розчинятись, диспергуватись чи механічно розподілятись в полімерних та інших матеріалах;
- 4) на утворенні барвників з проміжних продуктів безпосередньо у волокні чи інших матеріалах;

5) на закріпленні барвника чи пігменту на полімерному матеріалі за допомогою спеціальних зв'язуючих речовин.

Таким чином, будова барвників відіграє суттєву роль не лише у хімічній, але і у технічній класифікації. Проте в технічній класифікації на перший план виступають особливості будови окремих груп, що входять до складу барвників (NH_2 , OH , SO_3H , COOH , Cl , $-\text{CH}=\text{CH}_2$ тощо), які визначають розчинність барвників та їх здатність до взаємодії з волокноутворюючими полімерами, а також з іншими речовинами, наприклад, із солями деяких металів, що утворюють з барвником у волокні комплекси сполуки.

Характеристика барвників за Б.І. Степановим [4]:

1. Кислотні барвники. Являють собою розчинні у воді солі органічних кислот, головним чином сульфо-, рідше карбонових кислот, інколи солі фенолів. У водних розчинах кислотні барвники дисоціюють з утворенням пофарбованих аніонів. Компенсуючим катіоном, в основному, є катіон натрію, рідше – амонію. Константа кислотної дисоціації сульфогруп барвників складає 10^{-1} – 10^{-2} , тому в умовах фарбування кислотні барвники проявляють властивості сильних електролітів.

Кислотні барвники фарбують білкові (шерсть і шовк), а також синтетичні поліамідні волокна. Фарбування звичайно проводять в кислому середовищі в присутності мінеральних чи органічних кислот, інколи в якості кислотного реагенту використовують кислі солі. Взаємодія кислотних барвників з волокнами основана на солеутворенні між кислотними групами барвника і аміногрупами волокна. В пофарбованому волокні барвники утримуються іонними зв'язками. Кислотні барвники не фарбують целюлозні волокна.

2. Оснóвні (катіонні) барвники. Являють собою розчинні у воді солі органічних основ. У водних розчинах дисоціюють з утворенням

фарбованих катіонів. Компенсуючими аніонами зазвичай є хлорид-, гідросульфат-, і оксалат-аніони. Основні барвники володіють спорідненістю до волокон, що мають амфотерний (білкові та синтетичні поліамідні) та кислотний (поліакрилонітрильні) характер, і фарбують їх із водного розчину, вступаючи в реакцію солеутворення з макромолекулами цих волокон за рахунок кислотних груп, що в них містяться (карбоксильні та ін.). У волокні основні барвники утримуються іонними зв'язками.

Основні барвники не володіють спорідненістю до целюлозних волокон, але можуть фарбувати їх після попередньої обробки волокна речовинами фенольного характеру (синтетичні олігомерні фенольні смоли і т.д.), що надає целюлозним волокнам слабкокислий характер (фарбування з використанням титанової протравки). Забарвлення отримуються дуже чистими і яскравими, але недостатньо стійкими до дії світла та мокрих обмоток. По цій причині основні барвники майже не використовують при фарбуванні і друкуванні виробів із целюлозних волокон.

Спеціальні катіонні барвники добре фарбують поліакрилонітрильні волокна, утворюючи забарвлення, стійкі до будь-якого впливу.

3. Протравні барвники. У молекулах цих барвників містяться угруповання, що зумовлюють їх здатність до комплексоутворення з солями металів. У вихідній випускній формі протравні барвники розчинні у воді. Після утворення у волокні комплексної сполуки з металом барвник переходить в нерозчинний стан.

З целюлозними волокнами протравні барвники спорідненістю не володіють. Вони забарвлюють целюлозні волокна тільки після попередньої обробки волокна солями металів внаслідок утворення у волокні нерозчинної комплексної сполуки з металом (протравні

барвники для бавовни). Процес фарбування відрізняється великою тривалістю і складністю. З цих причин протравні барвники для бавовни в даний час втратили своє значення. При наявності кислотних (сульфо- або карбоксильних) груп протравні барвники набувають спорідненість до білкових волокон. З іонами хрому (III) ці барвники утворюють хромові комплекси, які утримуються у вовняному волокні силами іонних і координаційних зв'язків.

Барвники такого типу мають властивості як кислотних, так і протравних. Вони отримали назву кислотно-протравних або хромових і широко використовуються для фарбування вовни і хутряних виробів.

Серед кислотно-протравних особливу групу складають металомісткі барвники. Вони розчиняються в воді і так само, як і кислотні барвники, застосовуються для фарбування білкових і поліамідних волокон. За будовою розрізняють металокомплексні барвники складу 1:1 і 1:2; в першому випадку на один атом металу припадає одна молекула барвника, у другому - дві. Барвники першого типу забарвлюють білкові волокна в сильнокислому середовищі, барвники другого типу - в нейтральному або слабкокислому середовищі.

4. Прямі барвники. В молекулах прямих барвників, як і в кислотних, містяться сульфогрупи, що надають барвникам розчинність у воді. Ці барвники володіють спорідненістю до целюлози. У водних розчинах дисоціюють з утворенням забарвлених аніонів, що проявляють сильно виражену здатність до асоціації. Компенсуючими катіонами звичайно є катіони натрію, рідше - амонію або калію. Прямі барвники безпосередньо фарбують природні целюлозні і гідратцелюлозні волокна, а також білкові (натуральний шовк) і деякі синтетичні волокна. Фарбування проводять в слабколужному або нейтральному середовищі у присутності електроліту. В целюлозних

волокнах барвник утримується водневими зв'язками і силами Ван-дер-Ваальса, в білкових волокнах - силами іонних зв'язків.

5. Кубові барвники. Представляють собою нерозчинні в воді барвники (пігменти), здатні відновлюватись з утворенням похідних (лейкосполук), розчинних в лужних середовищах і володіють спорідненістю до целюлозних волокон. Після фарбування відновлені похідні окиснюють у волокні киснем повітря або іншим окисником у вихідний нерозчинний барвник. Кубові барвники утримуються в волокні внаслідок своєї нерозчинності і завдяки дії сил Ван-дер-Ваальса. Так як відновлення проводиться більшою частиною в лужному середовищі дитіонітом натрію, кубові барвники застосовують, головним чином, для фарбування целюлозних волокон. Деякі кубові барвники, здатні відновлюватися в слабколужному середовищі в м'яких умовах, можна застосовувати для фарбування білкових волокон.

Розчинні у воді похідні кубові барвників - кубозолі застосовують для фарбування целюлозних, білкових і синтетичних волокон. У вихідній формі кубозолі представляють собою натрієві солі сульфатнокислих ефірів лейкополук кубових барвників. У волокні кубозолі окиснюють до кубових барвників.

6. Активні барвники. Представляють собою розчинні у воді солі органічних кислот або основ, що містять рухомі (активні) атоми або групи, які в момент фарбування відщеплюються, або активні (легко розкриваються) зв'язки. Достатньою для закріплення в волокні спорідненістю, як правило, не володіють. В процесі фарбування реагують з функціональними групами волокна і утворюють з ним ковалентні зв'язки в результаті відщеплення активних атомів або груп чи розкриття активних зв'язків. Застосовуються для фарбування целюлозних, білкових і деяких синтетичних волокон.

7. Сірчисті барвники. Нерозчинні у воді, містять дисульфідні угруповання -S-S-, здатні відновлюватись сульфідом натрію в лужному середовищі, при цьому барвник переходить в розчинну форму - лейкосполуку. Лейкосполуки сірчистих барвників володіють спорідненістю до целюлозних волокон і добре ними поглинаються. У вихідну нерозчинну форму лейкосполуки переводять шляхом окиснення безпосередньо на волокні. Застосовують сірчисті барвники тільки для фарбування целюлозних волокон. Розчинні у воді похідні сірчистих барвників випускають під назвою тіозолей. Вони забарвлюють целюлозні волокна в лужному середовищі в присутності електроліту. Після завершення фарбування тіозоль окиснюють у волокні до вихідного сірчистого барвника.

8. Барвники, утворені на фарбованих матеріалах. Їх випускають у вигляді проміжних продуктів, з яких барвники синтезуються в момент фарбування безпосередньо в матеріалі, що фарбується. До них відносяться азогени, компоненти для окисного фарбування хутра (Аніліновий чорний, його аналоги, барвники для хутра), фталоціаногени і кубогени.

Азогени, Аніліновий чорний, фталоціаногени використовуються переважно при фарбуванні целюлозних матеріалів.

9. Дисперсні барвники. Представляють собою нерозчинні або слабкорозчинні у воді барвники, що забарвлюють гідрофобні волокна (ацетатні, синтетичні) з водних дисперсій. Процес фарбування полягає в самочинному переході недисоційованих молекул барвника із красильної ванни в волокно, що фарбується. Оскільки барвник погано розчиняється у воді, процес ведуть найчастіше при температурах вище 100 °С.

10. Пігменти і лаки. Нерозчинні у воді, застосовуються для фарбування і друкування текстильних матеріалів з будь-яких видів волокон шляхом закріплення пігменту на волокні з допомогою

спеціальних в'яжучих речовин. Їх використовують також для приготування малярних і друкарських фарб, фарбування гуми, пластичних мас, хімічних волокон в момент їх виготовлення, паперових мас; у всіх цих матеріалах пігменти закріплюються шляхом механічного розподілу в масі полімерів.

11. Барвники, розчинні в органічних середовищах (жиророзчинні, спирторозчинні, ацетонорозчинні і т. д.). Представляють собою нерозчинні у воді барвники, що застосовуються для фарбування відповідних органічних речовин (вуглеводнів, парафінів, жирів, спиртів і т. д.), синтетичних волокон в масі, пластичних мас, гуми.

НОМЕНКЛАТУРА БАРВНИКІВ

Основою номенклатури барвників є їх технічна класифікація. У назву барвника включається групове позначення з технічної класифікації (Прямий, Кубовий, Активний і т. д.), його колір, іноді з уточнюючою приставкою, що вказує на особливості відтінку барвника (чисто-, світло-, темно-, яскраво-) або на особливі способи застосування (діазо-), характеристика міцності одержуваного забарвлення (міцний, світлостійкість). Після назви кольору, якщо це необхідно, ставлять буквені позначення, що вказують на відтінок барвника: Ж - жовтуватий, К - червонуватий, С - синюватий, З - зеленуватий. Для вказівки на більш різко виражені відтінки перед буквою ставляться цифри [4].

Якщо в назві барвника є буква, що позначає відтінок, то інші буквені позначення ставлять після неї. Виняток становить буква Н в назвах кислотних барвників, яка ставиться перед літерним і цифровим позначенням відтінку і вказує, що даний барвник забарвлює бавовну з нейтральної ванни (наприклад, Кислотний червоний Н 2 С). Буква Х в назвах прямих барвників вказує на те, що стійкість забарвлення до прання може бути підвищена обробкою солями хрому, а в назвах

кубових та активних барвників - що фарбування може проводитися за так званим холодним способом (при низькій температурі, а у випадку кубових барвників і при малій лужності середовища, що дозволяє застосовувати їх для фарбування білкових волокон). Буква Т в назвах кубових барвників означає, що фарбування може здійснюватися за так званим теплим способом (середній між звичайним і холодним). Буква М в назвах прямих, дисперсних і кислотних барвниках означає, що вони є металомісткими (внутрішньокмплексними сполуками з металами), в назвах кубових барвників - що вони спеціально призначені для фарбування хутра, а в назвах лаків - що вони являють собою солі мангану. Буква У в назвах прямих і сірчистих барвників вказують на те, що стійкість забарвлення до світла може бути збільшена обробкою солями міді («зміцнюється» забарвлення), а в назвах пігментів (фталоціанінових) – на особливу стійкість форми, в якій вони випускаються. Букви Б, К і Н в назвах лаків означають, що вони є барієвими, кальцієвими або натрієвими солями. У назвах пігментів буква А вказує на те, що вони призначені для фарбування ацетатного волокна в масі, В - віскози в масі (те ж саме і в назвах кубових барвників), Р - гуми, ТП - для пігментного друку текстильних матеріалів (тонкодисперсні пігменти), Б - на те, що пігменти (фталоціанінові) випускаються в кристалічній бета-модифікації, що має кращі якості. Буква П в назвах кубових барвників означає, що вони випущені у вигляді спеціальних паст для друку, а в назвах активних - що вони призначені для фарбування поліамідних волокон.

Буква Д в назвах кубових барвників вказує на те, що вони випущені в тонкодисперсному стані для суспензійного фарбування, буква Ш в назвах кубових та активних барвників - що вони призначені для фарбування вовни, а в назвах прямих - що вони застосовуються тільки для фарбування шубної овчини. Буква Ц означає, що барвник

випускається у вигляді подвійної солі з хлоридом цинку, а Бс - у вигляді гідросульфїтного похідного. Буквене позначення б/к в назвах кислотних барвників указує на те, що барвник не зафарбовує бавовняну кромку.

Назви барвників для специфічних областей застосування можуть починатися зі слова, що вказує на його колір (наприклад, Червоний легкозмиваючий, Сірий для хутра М).

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ (ПАР)

У технологічних процесах підготовки, фарбування і друкування текстильних матеріалів, шкіри та хутра широко застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР): змочувачі, емульгатори, диспергатори, миючі речовини, вирівнювачі забарвлень, антистатики, помягшувачі. ПАР широко застосовують і в процесах заключної обробки текстильних матеріалів, наприклад, для додання тканинам гідрофобних, водовідштовхувальних, антистатичних властивостей.

Молекули ПАР складаються з гідрофобного, що не має спорідненості до води вуглеводневої радикала (аліфатична ланцюг, іноді включає і ароматичну групу), і однієї або декількох гідрофільних полярних груп, здатних до гідратації і які надають речовині розчинність. Така структура, що називається дифільною, обумовлює здатність ПАР адсорбуватися на поверхні поділу фаз. Утворюючи мономолекулярний адсорбційний шар на поверхні розділу вода - повітря і вода - тверде тіло, ПАР зменшують поверхневий натяг води. Зниженням поверхневого натягу води і спорідненістю гідрофобних частин молекул ПАР до нерозчинних у воді волокноутворюючих полімерів пояснюються змочувальні, емульгуючі, миючі та інші властивості цих сполук.

Оскільки багато фізико-хімічних явищ в процесах фарбування волокнистих матеріалів, шкіри та хутра перебігають на поверхні поділу

фаз між об'єктами фарбування і водними розчинами барвників, введення ПАР в систему дозволяє регулювати швидкість фарбування внаслідок зміни (підвищення) змочуваної здатності фарбувальних розчинів, а також зміни стану барвників у розчині.

За характером електролітичної дисоціації розрізняють:

- **аніоноактивні** ПАР, які дисоціюють з утворенням аніонів, що містять гідрофобні радикали;
- **катионоактивні** ПАР, які дисоціюють з утворенням катіонів, що містять гідрофобні радикали;
- **неіоногенні** ПАР, практично не дисоціюють у водному розчині;
- **амфолітні** ПАР, проявляють властивості катионоактивних або аніоноактивних речовин в залежності від рН середовища. Найбільше практичне значення мають ПАР перших трьох груп. Їх випускають у вигляді порошків, водних паст або концентрованих водних розчинів.

До катионоактивних ПАР відносяться мила, алкілсульфати і сульфонати.

Мила є натрієвими, калієвими або амонієві солями вищих жирних кислот. У процесах підготовки волокнистих матеріалів, а також при промиванні забарвлених або надрукованих виробів застосовують олеат натрію або амонію $C_{17}H_{33}COOM$ ($M = Na$ або NH_4), а також мило, що містить суміш стеарату натрію $C_{17}H_{35}COONa$ і пальмітату натрію $C_{15}H_{31}COONa$. Мила відрізняються гарною миючою і емульгуючою дією. Однак вони дуже чутливі до дії електролітів - солей жорсткості води, а також до дії кислот.

Алкілсульфати $ROSO_3Na$ - натрієві солі ефірів сульфатної кислоти та вищих жирних спиртів - виявляють дещо слабші емульгуючі та миючі властивості порівняно з милами, але більш стійкі до солей жорсткості. До алкілсульфату відносяться препарат ТМС, сульфірол-8, авіроль, алізаринове масло.

Препарат ТМС - суміш натрієвих солей алкілсульфатів, в якій переважає гексадецилсульфат натрію $C_{16}H_{33}OSO_3Na$; застосовується як змочувач, диспергатор, миюча речовина.

Сульфірол-8 $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OSO_3Na$ (2-етилгексилсульфат натрію) стійкий в сильнолужному середовищі, тому може бути використаний в якості змочувача і емульгатора при фарбуванні і друкуванні. Випускають у вигляді водного розчину.

Алізаринове масло містить в якості головної складової частини динатрієву сіль сульфату гідроксиолеїнової кислоти $CH_3(CH_2)_5CH(O_3SO_3Na)-CH_2CH=CH(CH_2)_7COONa$. Застосовується в якості змочувача, емульгатора, зокрема, при приготуванні розчинів азотолів.

Сульфонати RSO_3Na є солями сульфокислот. Вони дуже різні за складом і включають солі алкіларилсульфонатів, циклоалкілсульфонатів, продуктів конденсації вищих жирних кислот з гідрокси- або аміносульфокислотами та інші. До сульфонатів відносяться такі широко вживані ПАР, як сульфонол, змочувач НБ, диспергатор НФ та ін

Сульфанати являють собою алкілбензолсульфонати натрію $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ ($n=12-18$); застосовуються-як змочувачі і емульгатори при фарбуванні тканин, мають високу миючу здатність.

Змочувач НБ $C_4H_9C_{10}H_6SO_3Na$ (бутилнафталінсульфонат натрію) використовують як змочувач в текстильній, хутряної та шкіряної промисловості.

1.5 ОСНОВНІ ПРИЙОМИ РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1.5.1 ОСАДЖЕННЯ

Осадження звичайно проводять у конічних пробірках або мензурках (рис. 1.27). У пробірку наливають необхідний об'єм досліджуваного розчину і піпеткою по краплях додають відповідний реактив до повного осадження. Осадження вважається повним, якщо після нетривалого відстоювання або центрифугування від збільшення краплі реактиву не відбувається помутніння прозорого розчину над осадом. Якщо в результаті осадження утворюється колоїдний розчин, то для осадження осаду треба додати трохи електроліту і пробірку з вмістом нагріти на водяній бані.



Рисунок 1.27 – Посуд для проведення процесу осадження (мензурка)

1.5.2 ПЕРЕМІШУВАННЯ

Якщо хімічна реакція проводиться у відкритому посуді, перемішування розчину здійснюють скляною паличкою. Якщо реакція проводиться в пробірці, то перемішування здійснюється струшуванням пробірки. Крім цього перемішування реакційних сумішей можна проводити з використанням механічних або магнітних мішалок (рис. 1.28,а,б).

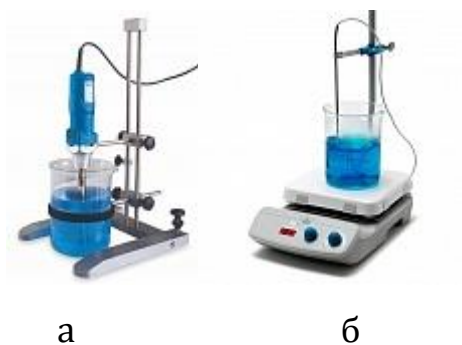


Рисунок 1.28 – Механічна (а) та магнітна (б) мішалки

1.5.3 ФІЛЬТРУВАННЯ

Звичайне фільтрування - одна з найбільш застосовуваних в лабораторній практиці операцій з відділення твердої фази від рідкої або газоподібної (рис. 1.29). Тверді частинки відокремлюються при фільтрації суспензії або аерозолю через пористу перегородку з розміром пор набагато меншим, ніж розміри частинок. Ефективність фільтрування залежить від середовища, температури, тиску, розмірів пор фільтра і затримуваних ним частинок. Чим більше розмір частинок суспензії в порівнянні з розмірами пор фільтра, тим легше перебігає фільтрування.

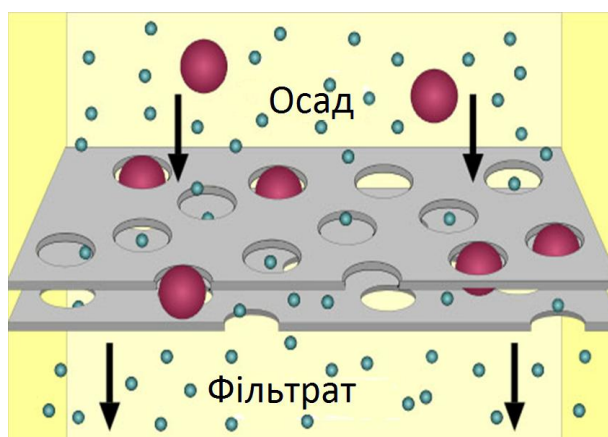


Рисунок 1.29 – Механізм процесу фільтрування

Сутність фільтрування полягає в тому, що рідина з розташованими в ній частками твердої речовини пропускають через пористу перегородку. Ця перегородка, що затримує тверді частинки, називається фільтром. В якості фільтруючих матеріалів у лабораторії

використовують різні органічні і неорганічні речовини. Фільтруючі матеріали можуть бути:

- 1. волокнистими** (вата, вовна, різні тканини, синтетичні волокна);
- 2. зернистими** (кварцовий пісок);
- 3. пористими** (папір, кераміка, пресоване скло).

Найчастіше фільтрування проводять із використанням паперових фільтрів і гладких скляних лійок з довгим вузьким кінцем (рис 1.30а,б). Для фільтрування гарячих концентрованих розчинів застосовують лійки із широким укороченим кінцем, щоб уникнути забивання вузької трубки кристалами, що виділяються, при охолодженні фільтрату (рис 1.30в). Для збільшення фільтруючої поверхні використовують скляні лійки з рельєфною внутрішньою поверхнею (рис. 1.30,г).

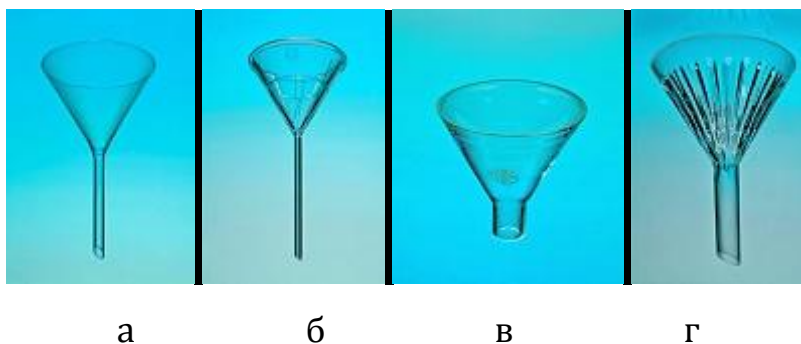


Рисунок 1.30 – Скляні лійки для фільтрування

При фільтруванні лійку розміщують на кільці штатива. Кінчик лійки повинен торкатися стінки посудини для фільтрату. Рідину зливають по скляній паличці, притискаючи її до стінки лійки (рис. 1.31).

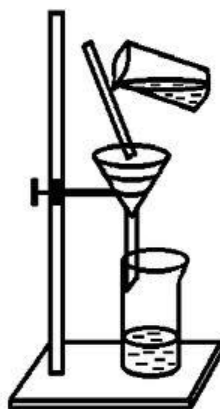


Рисунок 1.31– Установка для фільтрування

Перед фільтруванням осаду дають відстоятися, потім обережно, не скаламучуючи осад, зливають рідину по паличці на фільтр. Для прискорення фільтрування на фільтрі слід підтримувати високий рівень рідини, підливаючи її невеликими порціями по скляній паличці.

Коли потрібно відфільтрувати дуже дрібнозернисті осади, то після осадження їм дають постояти протягом доби для "дозрівання". При стоянні дрібні кристалики розчиняються, а більші збільшуються, відбувається мимовільна перекристалізація речовини. Отриманий у такий спосіб більш грубозернистий осад уже не забиває пори фільтрувального паперу і не знижує швидкість фільтрації (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Класифікація фільтрів діаметром від 5,5 см до 18,0 см

Маркування фільтру	Швидкість фільтрування, с	Розмір пор, мкм	Властивості	Призначення
1	2	3	4	5
Чорна стрічна	10	–	Крупнопористий м'який папір з рихлою будовою, дуже висока швидкість фільтрування	Пластівцеводібні і грубодисперсні осади, колоїди: гідроксиди металів; металоорганічні осади різного походження;
Біла стрічка	20	5...8	Середній розмір пор, висока швидкість фільтрування	Крупнодисперсні осади: сульфід металів; хромат свинцю; карбонати лужноземельних металів
Жовта стрічка	20	–	Середній розмір пор, висока швидкість фільтрування, низький вміст жиру	Крупно дисперсні осади. Особливо підходить для визначення жиру в природній сировині
Червона стрічка	50	8...12	Середня щільність, помірна швидкість фільтрування	Швидке фільтрування тонко дисперсних осадів

Продовження таблиці 1.6

1	2	3	4	5
Зелена стрічка	100	2...3	Вузькі пори, цупка, низька швидкість фільтрування	Фільтрування тонко дисперсних осадів: сульфат барія, молібдат свинцю, оксид свинцю (IV), гідроксид кальцію, сульфід нікелю, сульфід олова.
Синя стрічка	180	3...5	Дрібно пористий, дуже цупкий, дуже низька швидкість фільтрування	Мілко зернисті осади: холодно-осаджений сульфат барію, оксид барію
Фіолетова стрічка	250	–	Найнижча швидкість фільтрування, особливо дрібні пори і висока щільність, найбільш ефективне фільтрування дрібно дисперсних осадів	Особливо складні умови фільтрування, мілко зернисті осади: сульфат барію, оксид міді

Гладкий фільтр повинен щільно прилягати до стінок лійки, особливо у верхній частині. Куточок складки у верхній частині фільтра відрізають для більш щільного прилягання фільтра до лійки і усунення проскакування пухирців повітря уздовж складки. Крім того, такий фільтр легше розкрити після фільтрації для висушування осаду (рис.1.32,а).

Якщо між паперовим фільтром і стінкою лійки утворюються ще й інші прошарки повітря на зразок повітряної кишені, то фільтрування буде ускладнено. Тому при вкладанні конусоподібного гладкого фільтра в лійку його міцно притискають до лійки вказівним пальцем, змочують чистою водою і обережно придавлюють пальцями до лійки так, щоб не

утворилися повітряні кишені. Потім фільтр заповнюють наполовину водою, піднімають і опускають у лійку, щоб вода заповнила трубку лійки. Краї фільтра повинні бути на 5...10 мм нижче країв лійки, а осад не повинен заповнювати фільтр більш ніж на $\frac{1}{3}$ його висоти, тому що тонкий шар осаду має здатність підніматися по стінках фільтра. При фільтруванні лійку наповнюють суспензією тільки на $\frac{3}{4}$ об'єму фільтра, при цьому кінчик трубки її завжди повинен торкатись внутрішньої стінки посудини, у якій збирається фільтрат, щоб запобігти його розбризкуванню.

Для прискорення фільтрації, коли для наступних операцій потрібний фільтрат, а не осад, застосовують складчасті фільтри (рис.1.32,б). Їх готують, поперемінно відгинаючи складки круглого фільтра то в одну, то в іншу сторону, стежачи за тим, щоб лінії згину не сходилися в одну крапку, інакше гострий край фільтра може легко прорватися. Після згинання весь фільтр розвертають й вкладають у лійку.



а

б

Рисунок 1.32 – Просте фільтрування (а), фільтрування через складчастий фільтр (б)

Вибір фільтруючого матеріалу залежить від вимог до чистоти розчину, а також від його властивостей. Необхідно пам'ятати, що для фільтрування можна використовувати матеріали, які не взаємодіють з фільтрованою рідиною. Наприклад, луги, особливо концентровані, не

можна фільтрувати через фільтр з пресованого скла та інших матеріалів, що містять SiO_2 , який розчиняється в лугах.

Фільтрування можна проводити різними способами: у звичайних умовах, при нагріванні, під вакуумом. При звичайних умовах для фільтрування застосовують скляні лійки. Всередину лійки поміщають фільтруючий матеріал, наприклад, вату або фільтрувальний папір. З фільтрувального паперу роблять прості або складчасті фільтри.

Для приготування простого фільтра беруть аркуш фільтрувального паперу, складають спочатку вдвічі, потім ще раз удвічі. Складений фільтр обрізають ножицями по дузі до потрібного розміру (рис. 1.33). Верхній край фільтра не повинен доходити до краю лійки на 5 мм. Відокремлюють пальцем один шар паперу від трьох інших, розправляють і укладають у лійку. Правильно розміщений в лійці фільтр змочують дистильованою водою і щільно притискають верхній край фільтра до поверхні, щоб не було повітряних бульбашок.

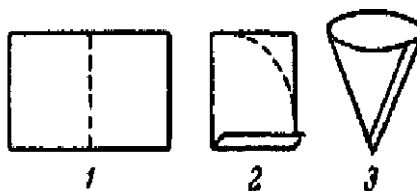


Рисунок 1.33 – Схема складання простого фільтра [1]

Якщо в результаті фільтрування необхідно отримати рідину, звільнену від механічних домішок, то застосовують складчастий фільтр (рис. 1.34).

Для приготування складчастого фільтра спочатку діють так само, як і при виготовленні простого фільтра. Потім складений у два або чотири рази фільтр згинають кілька разів в одну й іншу сторону. Фільтр розправляють, виходить конус з 8...16 сторонами, що торкаються стінок лійки. Такі фільтри роблять з одного шару паперу. Фільтруюча поверхня у складчатих більше, ніж у гладких фільтрів. Складчасті фільтри застосовують для більш швидкого фільтрування.

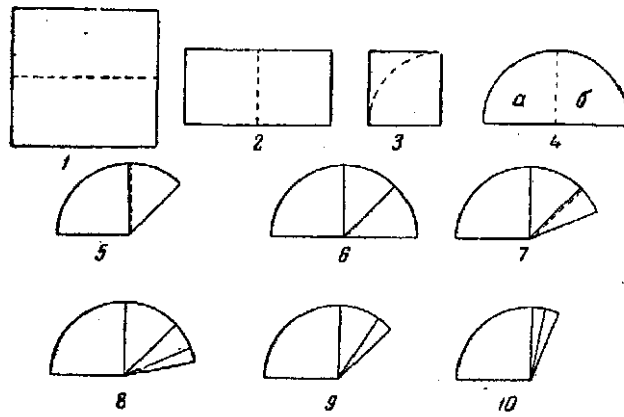


Рисунок 1.34 – Схема складання складчатого фільтру [1]

Великий вплив на швидкість фільтрування має температура. Якщо потрібно відфільтрувати гарячий розчин, то застосовують спеціальну лійку для гарячого фільтрування з електричним або водяним обігрівом (рис. 1.35).

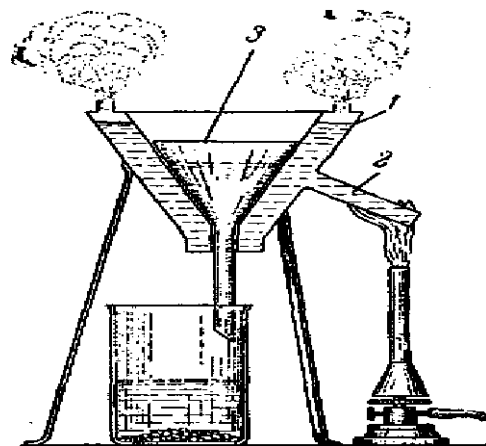


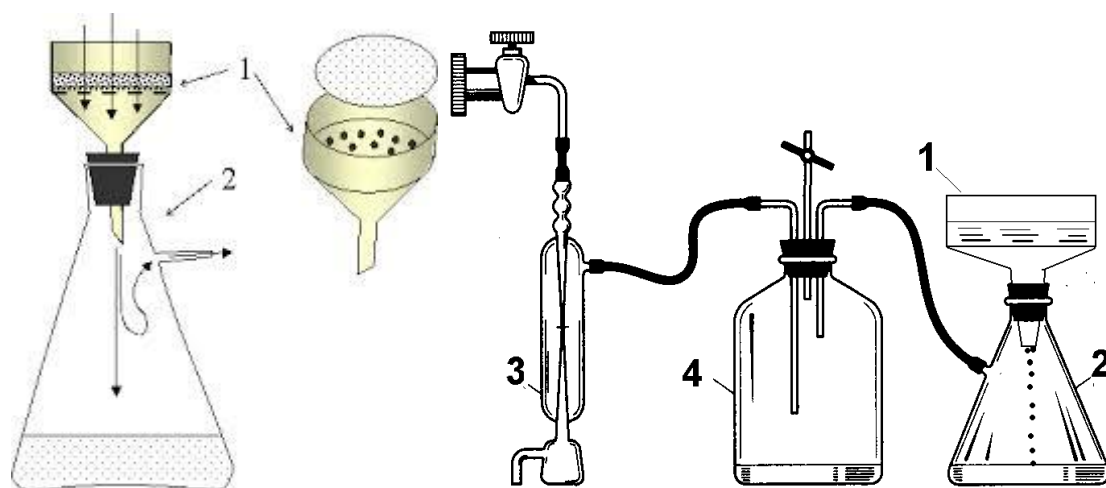
Рисунок 1.35 – Фільтрування через лійку з водяним обігрівом [3]

Фільтрування при нагріванні або фільтрування гарячих розчинів проводять переважно з використанням лійок із сорочками. Через сорочки пропускають теплоносії з певною температурою з термостата. Якщо потрібне нагрівання до 80...90°C, то сорочку лійки приєднують до водяного парогенератора, причому пару вводять через верхній тубус сорочки.

Іншим фактором, що впливає на швидкість фільтрування, є тиск, під яким рідина проходить через фільтр. Чим тиск вище, тим швидше

фільтрується рідина. Фільтрування при зниженому тиску (під вакуумом) дозволяє досягати більш повного відділення твердої речовини від рідини і збільшити швидкість процесу. Для цього збирають прилад, що складається з пристрою для фільтрування (лійки Бюхнера, поєднаної з колбою Бунзена), запобіжної склянки, водоструминного насоса (рис. 1.36).

Розмір лійки Бюхнера повинен відповідати масі осаду, а не об'єму рідини. На сітчасте дно лійки Бюхнера кладуть два кружечка фільтрувального паперу, змочують їх дистильованою водою, приєднують прилад до насоса. Щільно приєднують фільтр до дна лійки і починають процес фільтрування. Спочатку зливають більшу частину рідини на фільтр, потім частину рідини збовтують з осадом і виливають суміш у лійку.



1 - лійка Бюхнера; 2 - колба Бунзена; 3 - водоструминний насос; 4 - запобіжна склянка

Рисунок 1.36 – Фільтрування при зниженому тиску

При фільтруванні осад не повинен переповнювати лійку, а фільтрат в колбі Бунзена не повинен доходити до відростка, що з'єднує колбу з запобіжною склянкою. Після закінчення фільтрування спочатку відключають колбу Бунзена від запобіжної склянки, а потім вимикають насос. Лійку з осадом від'єднують від колби. Відфільтрований осад за

допомогою шпателя переносять в бюкс або на аркуш фільтрувального паперу.

Великий вплив на процес фільтрування має величина часток твердої речовини, що знаходиться в рідині. Якщо розмір часток перевищує розмір пор фільтра, то фільтрування проходить легко. Якщо ж розмір часток твердої речовини менше розміру пор фільтра, то відфільтрувати розчин не вдається. Тому слід поміняти фільтр.

Лійками або тиглями з пористим скляним дном зазвичай користуються для фільтрування рідин (наприклад, концентрованих кислот), що руйнують паперові фільтри і при проведенні вагового аналізу. Такі фільтри (тиглі Шотта) характеризуються різною величиною пор, що позначається відповідними номерами фільтра (рис. 1.37). Тиглі № 1 і № 2 застосовуються для відділення крупнозернистих осадів, № 3 та № 4 - дрібнозернистих. Лійки та тиглі зі скляним фільтруючим дном приєднують замість лійки Бюхнера до колби Бунзена і підключаються до водоструминного насоса.



Рисунок 1.37 – Фільтр Шотта

Фільтрування при зниженому тиску здійснюють за допомогою різних пристроїв з порцеляни і скла. Порцелянові лійки Бюхнера і Гірша мають перфоровану порцелянову перегородку, на яку укладають кружок фільтрувального паперу (у більших лійках Бюхнера - подвійний шар фільтрів). Покладені на перфоровану перегородку кружечки фільтрувального паперу не повинніходити на стінки лійки, їх розташовують від останніх приблизно на 1 мм. Фільтр змочують чистою

водою, після чого вони щільно прилягають до перегородки з отворами. При необхідності краї фільтра притискають полімерним циліндриком або скляною паличкою до перегородки. Потім лійку з колбою Бунзена приєднують до водоструминного насоса за допомогою гумового шланга, трохи відкривають його і переконуються у відсутності під паперовим фільтром повітряних пухирців. Тільки після такої перевірки, не виключаючи водоструминного насоса, у центральну частину фільтра наливають по скляній паличці суспензію, рівномірно розподіляючи її по всій площі фільтра. Якщо осад пухкий, то його злегка ущільнюють скляною паличкою із плоскою лопаточкою. Фільтрування припиняють, коли в колбу Бунзена перестає надходити з осаду на фільтрі рідина (фільтрат). Спочатку від'єднують від водоструминного насоса колбу Бунзена, знявши з її тубуса гумовий шланг або закривши кран, що розташований на шлангу, а потім виключають насос. Колбу Бунзена приєднують до водоструминного насоса тільки через запобіжну склянку.

Якщо при фільтруванні тонкої суспензії утвориться мутний фільтрат, то його ще раз пропускають через той же фільтр, що дозволяє очистити фільтрат і сильніше ущільнити осад на фільтрі. Іноді цю операцію повторюють від 2 до 3 разів, доки фільтрат не стане прозорим.

Рівень рідини в колбі Бунзена під час фільтрування не повинен підніматися вище бічного відростка.

Недоліком лійок Бюхнера є їх непрозорість, тому що їх виготовляють із порцеляни. Непрозорість ускладнює контроль за процесом фільтрування і чистотою поверхні лійок при їхньому митті. Тому деякі фірми роблять скляні лійки Бюхнера. Отвори в таких лійках часто мають щілиноподібну форму.

Якщо після фільтрування осад потрібно перед зважуванням висушити при температурі 130...150°C і навіть злегка прожарити до

300...400°C, то застосовують порцелянові тиглі Гучча, які мають порцелянове дно з отворами і з такими ж отворами порцелянову вставну круглу пластинку. Фільтруючим матеріалом для тиглів Гучча є азбестове волокно або кварцова вата.

Скляні фільтри - це проточні посудини і трубки із вплавленими пластинками з пористого скла з різним розміром пор. Вони можуть мати форму тиглів, звичайних лійок, лійок зі шліфом, лійок для звичайних колб зі стандартним шліфом, різних трубок. Призначення скляних фільтрів різноманітне.

Після роботи скляні фільтри очищають, пропускаючи через пористу пластинку потік чистої води в напрямку, зворотному фільтруванню. Якщо пори фільтра після такої операції залишаться забитими частками осаду, їх видаляють за допомогою реагентів, що перетворюють частки в розчинні сполуки. Наприклад, оксиди і гідроксиди р- і d-елементів видаляють із пор фільтра нагрітою розведеною хлороводною кислотою, галогеніди срібла - водним розчином аміаку або тіосульфату натрію, органічні речовини - хромовою сумішшю.

1.5.4 ЦЕНТРИФУГУВАННЯ

Для відділення рідини від осаду, при роботі з невеликими обсягами розчинів, фільтрування замінюють центрифугуванням. Цю операцію застосовують і в тому випадку, якщо дрібнодисперсні частинки осаду, забивають пори фільтра або руйнуються при зіткненні з фільтруючим матеріалом. Для промивання та відділення драглистих осадів (наприклад, гідроксидів, сульфідів) вдаються також до центрифугування. Для центрифугування застосовують апарати, звані центрифугами. Розчини з осадом поміщають у спеціальні пробірки (конічні), які розташовують в центрифугузі попарно і симетрично одна

проти іншої. Для запобігання вібрації центрифуги необхідно, щоб пробірки мали однакову масу. При обертанні ротора центрифуги з великою швидкістю зважені тверді частки (з більшою густиною, ніж густина рідини) під дією відцентрових сил відкидаються від центру і збираються на дні пробірки (рис. 1.38).



Рисунок 1.38 – Центрифуги

1.5.5 ПРОМИВАННЯ ОСАДУ

Осад на фільтрі промивають холодною дистильованою водою, використовуючи для цих цілей промивалки. Для промивання осаду можна використовувати і метод декантації. Не взмучуючи осаду на дні склянки, зливають по паличці в лійку відстояний розчин зі склянки. Коли весь розчин буде злитий, додають у склянку з осадом 5...10 см³ дистильованої води, перемішують круговим рухом склянки або скляною паличкою, дають осад відстоятися. Через 2...3 хвилини обережно переносять відстояну промивну воду по паличці в ту ж саму лійку, залишаючи осад у склянці. Під час третьої промивки взмучують осад і переносять його на фільтр разом з промивної водою.

Для промивання осаду, отриманого в результаті центрифугування, рідину над осадом зливають і до осаду додають 15...20 крапель дистильованої води. Осад перемішують, знову центрифугують і зливають рідину над осадом. Операцію повторюють 2..3 рази.

1.5.6 ВИПАРЮВАННЯ

Випарювання - це видалення розчинника з розчину. Цей процес застосовують для виділення речовини з розчину, а також для підвищення концентрації розчину. Цю операцію проводять у фарфорових чашках і тиглях на водяних або піщаних банях (рис 1.39).



Рисунок 1.39 – Чашки для випарювання

Наливають у чашку розчин не більше ніж на $2/3$ чашки по висоті. При випаровуванні слід перемішувати рідину, що випаровується, розбивати кірку кристалів на поверхні рідини. Слід уникати сильного перегріву, особливо під кінець випарювання, так як це може призвести до розбризкування речовини і його термічного розкладання. Після того, як речовина, що випаровується, перетвориться в кашеподібний стан, випарювання припиняють. Далі речовину продовжують сушити в сушильній шафі.

1.5.7 ВИСУШУВАННЯ

Висушування - це звільнення речовини від води або її пари. При висушуванні речовин в хімічній лабораторії необхідно враховувати їх реакційну здатність, стійкість до підвищеної температури, до окиснення, гігроскопічність.

Висушування твердих речовин на відкритому повітрі при кімнатній температурі використовують лише в тому випадку, якщо речовина не негігроскопічна. Для цього на чистий аркуш

фільтрувального паперу тонким шаром насипають вологу тверду речовина. Для прискорення висушування сиру речовину можна кілька разів віджати між аркушами фільтрувального паперу.

Для більш повного видалення вологи і для сушіння гігроскопічних речовин використовують ексикатори (рис. 1.11, п. 1.2). Так як процес сушіння досить тривалий, то застосовують вакуум-ексикатори. При цьому швидкість випаровування вологи збільшується.

Якщо висушувана речовина стійка на повітрі і розкладається при нагріванні в інтервалі температур від 100°C до 130 °C, то для більш повного та швидкого висушування його поміщають у сушильну шафу, в якій підтримується певна температура. При виборі температури слід враховувати можливість сублімації, розкладу або окиснення речовини. Речовину під час сушіння слід час від часу перемішувати, подрібнювати кірку та грудки, які утворюються в процесі.

Висушування газів - звільнення газів від пари води, які містяться в них. Для сушіння газу пропускають через концентровану сульфатну кислоту або через шар твердого осушувача, при цьому газ, що осушується, повинен бути інертний по відношенню до осушуваних речовин.

1.5.8 ПРОЖАРЮВАННЯ

Для повного видалення летких речовин, одержуваних в результаті термічного розкладання, застосовують прожарювання, яке проводять за допомогою полум'я пальника, в муфельних або тигельних печах (рис. 1.40). Процес прожарювання проводять у витяжній шафі. Муфельні печі застосовують для прожарювання при підвищених температурах. Розпечені тиглі витягують з муфельній печі довгими тигельні щипцями.

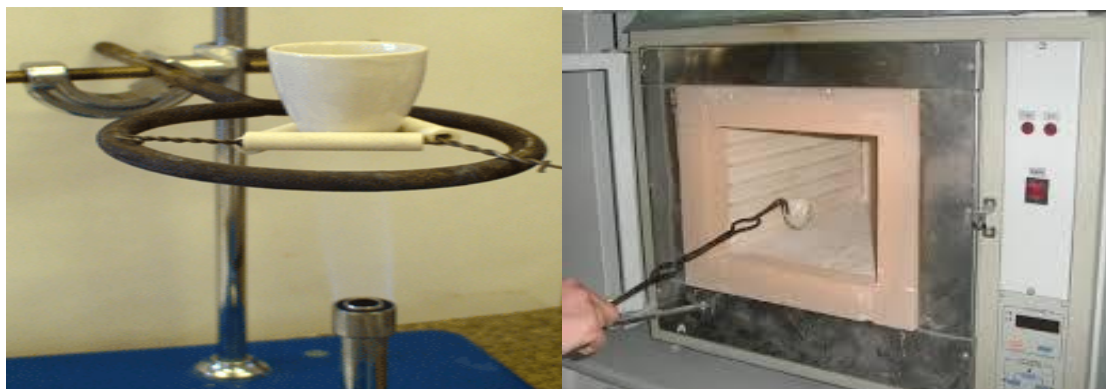


Рисунок 1.40 – Прожарювання у полум'ї пальника та муфельних печах

1.6 ОСНОВНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ І РОЗДІЛЕННЯ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН

Методи очищення речовин різні і залежать від властивостей речовин і їх застосування. У хімічній практиці найбільш поширені наступні методи: фільтрування, перекристалізація, дистиляція, сублімація. Очищення газів зазвичай здійснюється поглинанням газоподібних домішок речовинами, що реагують з цими домішками. Чисті речовини володіють характерними для них фізичними і хімічними властивостями. Отже, ступінь чистоти речовини можна перевірити як фізичними, так і хімічними методами. У першому випадку визначають густину речовини, температуру плавлення, кипіння, замерзання. Хімічні методи перевірки засновані на хімічних реакціях і являють собою методи якісного аналізу.

1.6.1 ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ

Очищення твердих речовин перекристалізацією заснована на різній розчинності речовини в даному розчиннику залежно від температури. Під розчинністю розуміють максимально можливий вміст розчиненої речовини в насиченому розчині. Розчинність зазвичай

виражається в грамах розчиненої речовини на 100 грамів розчинника, іноді на 100 г розчину. Залежність розчинності речовин від температури виражається кривими розчинності. Якщо сіль містила малу кількість домішок розчинних у воді речовин, насичення відносно останніх не буде досягнуто при зниженні температури, тому вони не випадуть в осад разом з кристалами солі, яка піддається очищенню.

Процес перекристалізації складається з декількох етапів:

1. приготування розчину,
2. фільтрування гарячого розчину,
3. охолодження,
4. кристалізації,
5. відділення кристалів від маточного розчину.

Щоб провести перекристалізацію речовини, її розчиняють у дистильованій воді або в прийнятному органічному розчиннику при певній температурі. У гарячий розчинник невеликими порціями вводять кристалічну речовину до тих пір, поки вона не перестане розчинятися, тобто утворюється насичений при даній температурі розчин. Гарячий розчин фільтрують на лійці для гарячого фільтрування. Фільтрат збирають у склянку, яку розташовують в кристалізаторі з холодною водою з льодом або з охолоджувальною сумішшю. При охолодженні з відфільтрованого насиченого розчину випадають дрібні кристали, так як розчин при більш низькій температурі стає пересиченим. Кристали, що утворюються в процесі кристалізації, відфільтровують на лійці Бюхнера, потім переносять їх на складений удвічі аркуш фільтрувального паперу. Скляною паличкою або шпателем розподіляють кристали рівним шаром, накривають іншим аркушем фільтрувального паперу і віджимають кристали між аркушами фільтрувального паперу. Операцію повторюють кілька разів. Потім кристали переносять в бюкс. До постійної маси речовину висушують в

електричній сушильній шафі при температурі 100...105 °С. Температуру у шафі до цієї межі слід підвищувати поступово.

Для отримання дуже чистої речовини перекристалізацію повторюють кілька разів.

1.6.2 СУБЛІМАЦІЯ

Процес безпосереднього перетворення (переходу) твердої речовини в пару без утворення рідини називають сублімацією.

Від перекристалізації сублімація відрізняється більш високим виходом чистого продукту і відбувається при більш низькій температурі, ніж температура плавлення речовини. Її застосовують тоді, коли не можливо здійснити очищення речовини перекристалізацією, так як речовина розкладається при температурі плавлення. Перегонку речовин здійснюють нагріванням. При досягненні температури сублімації, тверда речовина без плавлення переходить в пару, яка конденсується в кристали на поверхні охолоджених предметів (рис. 1.41). За допомогою сублімації можна отримати в чистому вигляді, наприклад, бензойну кислоту, нафталін, хлорид амонію, йод і деякі інші речовини, за умови, що домішки не відганяються. Однак цей метод очищення речовин обмежений, тому що деякі тверді речовини-домішки теж здатні сублімуватись.



Рисунок 1.41 – Процес сублімації

1.6.3 ПЕРЕГОНКА (ДИСТИЛЯЦІЯ)

Перегонка - це процес відділення рідини від розчинених у ній твердих речовин або менш летких рідин. Перегонка заснована на перетворенні рідини в пару з подальшою конденсацією пари в рідину. У порівнянні з перекристалізацією перегонка при менших витратах часу дає, як правило, більший вихід чистого продукту. Перегонкою користуються тоді, коли речовини, які переганяються, при нагріванні не зазнають жодних змін чи коли рідини, які піддають очищенню, мають певну різницю температур, але не занадто високу температуру кипіння.

Розрізняють три способи перегонки рідин [3]:

1. при атмосферному тиску (**проста перегонка**),
2. при зменшеному тиску (**вакуум-перегонка**),
3. **перегонка з водяною парою.**

Проста перегонка застосовується тоді, коли треба відокремити цільовий продукт від практично нелетких домішок. Наприклад, очищення води від нелетких солей. Для цього збирають традиційну установку, що складається з колби Вюрца, прямого холодильника і приймача (рис. 1.42).

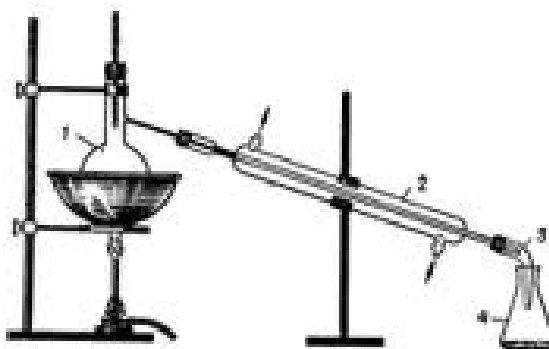


Рисунок 1.42 – Проста перегонка

Коли весь прилад зібраний, ретельно перевіряють, чи добре підібрані пробки, чи правильно встановлено термометр. Включають воду для охолодження холодильника. Підставляють приймач для збору рідини, яка переганяється, і починають нагрівати розчин до кипіння.

Колбу нагрівають на водяній (піщаній) бані, рідше на полум'ї пальника через азбестову сітку. Температуру пари речовини, що відганяється, вимірюють термометром, встановленим на 1 см нижче відвідної трубки колби Вюрца. Для запобігання раптового скипання рідини, що переганяється, і потрапляння її в холодильник в колбу кладуть довгі капіляри або невеликі шматочки фарфору (кипільки). Перегонку при низькому тиску (вакуум-перегонку) застосовують, якщо рідина, що підлягає перегонці в звичайних умовах, не витримує нагрівання до температури її кипіння. Установка для такої перегонки більш складна.

Для перегонки речовин, нерозчинних у воді, використовують перегонку з водяною парою (для отруйних речовин) (рис.1.43).

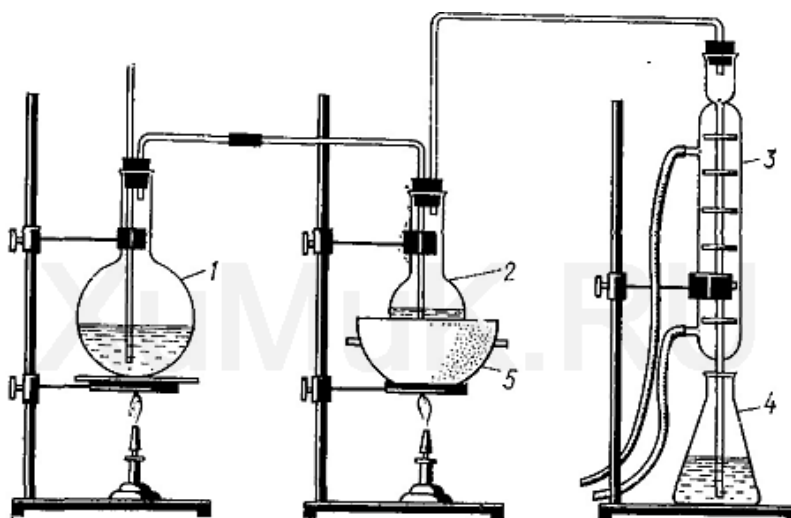


Рисунок 1.43 – Перегонка з водяною парою

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Обґрунтуйте вибір матеріалів для виготовлення хімічного посуду.
2. Опишіть основні характеристики хімічного скла.
3. Поясніть необхідність поділу хімічного посуду на групи загального призначення, мірний та спеціальний.

4. Поясніть, яким чином, виходячи із конструктивних особливостей посуду, визначити його призначення.
5. Поясніть, чим відрізняються мірні колби на виливання та вливання і охарактеризуйте області їх застосування.
6. Охарактеризуйте типи пробовідбірників та особливості роботи з ними.
7. З якою метою проводять перевірку мірного посуду?
8. В чому полягає особливість перевірки градуйованих піпеток?
9. Назвіть основні етапи очищення хімічного посуду.
10. Які існують суміші для миття хімічного посуду?
11. Опишіть роботу з сумішами для миття хімічного посуду та правила їх зберігання.
12. Назвіть способи контролю чистоти поверхні посуду.
13. Наведіть класифікацію вагів з механічним типом створення врівноважуючої сили.
14. Опишіть конструкцію технохімічних вагів.
15. Опишіть конструкцію аналітичних вагів.
16. Поясніть правила роботи на електронних та аналітичних вагах та вимоги до місця встановлення останніх.
17. Чи впливає зміна умов зважування (технічні, аналітичні ваги) на точність перевірки мірного посуду?
18. Назвіть види вологості порошкоподібних реагентів.
19. Охарактеризуйте основні забрудники, які присутні у повітрі хімічної лабораторії.
20. Надайте кваліфікацію реактивів.
21. Які властивості реактивів вважаються небезпечними, наведіть приклади до кожної властивості.
22. Назвіть групи пожежонебезпечних речовин з прикладами.

23. На які класи небезпеки за ступенем дії на організм підрозділяються шкідливі речовини?
24. Надайте класифікацію токсичних речовин за принципом дії на організм людини.
25. Які основні заходи безпеки при зберіганні реактивів?
26. Надайте визначення видам хімічних продуктів.
27. Охарактеризуйте процеси: осадження, перемішування, поділ розчину і осаду.
28. Що таке фільтрування? Від яких факторів залежить ефективність фільтрування? Назвіть основні способи фільтрування.
29. Охарактеризуйте процеси прожарювання та випарювання. Назвіть основні фактори, які впливають на процес випарювання.
30. Охарактеризуйте процеси центрифугування та промивання осаду.
31. Назвіть основні фільтруючі матеріали. Вкажіть, як за маркуванням фільтру визначити його призначення?
32. Охарактеризуйте основні методи очищення і розділення речовин, а саме процеси перекристалізації та сублімації.
33. Охарактеризуйте основні методи очищення і розділення речовин, а саме процес перегонки (дистиляції). Способи перегонки рідин.

РОЗДІЛ 2 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ

2.1 КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Хіміко-технологічні процеси (ХТП) можуть істотно відрізнятись за: природою реагентів, що беруть участь у хімічних реакціях; кількістю стадій хімічних процесів; кількістю фаз (агрегатних станів), які утворюють хімічну систему; за тепловим і гідродинамічним режимами.

ХТП класифікують за такими основними ознаками: типом хімічної реакції, термодинамічними показниками, тепловим режимом, фазовим станом реагентів, характером перебігу процесу в часі, стаціонарністю процесу, гідродинамічним режимом [5].

1. **За типом хімічної реакції** ХТП характеризують на молекулярному рівні; вони поділяються на **прості** та **складні**.

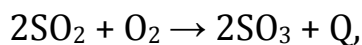
До простих належать процеси, які складаються лише з однієї, так званої елементарної хімічної реакції, молекулярний механізм перебігу якої в точності відображає початковий і кінцевий стан процесу без наявності проміжних стадій.

Складні процеси охоплюють декілька реакцій, які залежно від послідовності їх перебігу можна розподілити на:

- **паралельні** (одна й та сама вихідна речовина одночасно бере участь у двох чи більше реакціях):
- **послідовні** (відбувається перетворення вихідної речовини у проміжний напівпродукт, а той перетворюється у кінцевий);
- **паралельно-послідовні** (комбіновані) (у цих процесах одночасно відбуваються як паралельні, так і послідовні хімічні реакції).

2. Залежно від термодинамічних показників ХТП класифікують за ознаками теплового ефекту:

- **екзотермічні** (*з виділенням тепла*)



- **ендотермічні** (*з поглинанням тепла*).



3. За тепловим режимом ХТП характеризують на рівні реактора і поділяють на **адіабатичні, ізотермічні, політермічні**.

Адіабатичні процеси відбуваються без теплообміну з довкіллям чи теплообмінною апаратурою, відтак в екзотермічних реакціях температура реакційного середовища зростає, а в ендотермічних – зменшується.

Ізотермічні ХТП здійснюються за сталої температури, яка забезпечується відведенням теплоти, якщо відбувається екзотермічна реакція, або її підведенням при ендотермічних.

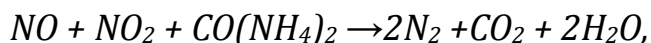
Політермічні характеризуються тим, що ХТП здійснюється за декількох строго визначених температур, тобто температурний режим створюється й регулюється за спеціально розробленими програмами.

4. За направленістю процесу:

– **Необоротні** (*відбувається тільки в напрямку утворення продуктів*). Такі реакції є можливими, якщо:

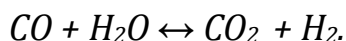
є надлишок реагенту: $\text{CO} + 3\text{H}_2$ (*надлишок*) $\rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$,

утворюється осад (малорозчинна сполука) або газ:



продукти вилучаються із зони реакції.

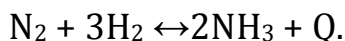
– **Оборотні** (*відбувається в двох напрямках*)



5. За фазовим станом реагентів ХТП (рівень потоку, реактора)

поділяють на:

– **Гомогенні**, якщо поверхня розділу фаз між реагуючими речовинами відсутня; (г-г, р-р), тобто всі реагенти і продукти знаходяться в одному агрегатному стані):



– **Гетерогенні** – поверхня розділу фаз між реагентами існує, тобто реагенти або продукти в різних агрегатних станах (г-р, тв-р, тв-г).

Окремо виділяють **газові реакції**, де хоча б один реагент чи продукт – газ:

- зі зменшенням об'єму: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3 + Q$;
- зі збільшенням об'єму: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q$;
- без зміни об'єму: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

6. За кількістю компонентів в системі:

- однокомпонентні;
- двокомпонентні;
- трикомпонентні.

7. За характером перебігу процесу в часі на рівні реактора і ХТС хіміко-технологічні процеси класифікують на:

періодичні, у яких від моменту завантаження реагентів та сировини до вивантаження продукту проходить певний час;

безперервні – завантаження сировини в реактор і вивантаження продукту відбувається безперервно;

напівперіодичні, в яких процес завантаження сировини здійснюється безперервно, а вивантаження продукту – періодично, або навпаки.

8. За гідродинамічним режимом ХТП на рівні потоку та реактора умовно поділяють на **ідеального змішування** та **ідеального витіснення**.

2.2 ГОЛОВНІ ПОКАЗНИКИ ХТП

Хімічна технологія (ХТ) базується на загальних хімічних принципах. Глобальною задачею ХТ є створення безвідходних, маловідходних та екологічно чистих технологій. Це можливо досягти, виконуючи наступні умови:

1. Отримання максимальної кількості продукції;
2. Отримання мінімальної кількості відходів;
3. Повноти використання сировинних баз.

Основним показником повноти перебігу процесу є [5]:

Ступінь перетворення (x_A) - це відношення кількості (маси) реагенту (кг, кмоль), що вступив у реакцію, до його початкової кількості (маси) (G_{Ao}):

$$x_A = \frac{(N_{A_0} - N_A)}{N_{A_0}}, \quad (2.1)$$

де N_{A_0} – кількість вихідної речовини, моль;

N_A – кількість вихідної речовини, що не вступила в хімічну реакцію, моль.

Якщо реакція проста, то ступінь перетворення набуває такого вигляду:

$$x_A = \frac{N_{\text{продукту}}}{N_{A_0}}, \quad (2.2)$$

де $N_{\text{продукту}}$ – кількість утвореного продукту, моль;

N_{A_0} – кількість вихідної речовини, моль.

Для оборотних реакцій використовують такий показник як **рівноважний ступінь перетворення (x_A^*)**, який дорівнює відношенню кількості (маси) реагенту в стані рівноваги, до початкової кількості цього реагенту:

$$x_A^* = \frac{(N_{A_0} - N_A^*)}{N_{A_0}}, \quad (2.3)$$

де N_{A_0} – кількість вихідної речовини, моль;

N_A^* – кількість вихідної речовини в стані рівноваги, моль.

Ступінь перетворення може бути виражений і через концентрацію:

$$x_A = \frac{(C_{A_0} - C_A)}{C_{A_0}}, \quad (2.4)$$

де C_{A_0} – концентрація вихідної речовини, моль/дм³;

C_A – концентрація вихідної речовини, що не вступила в хімічну реакцію, моль/дм³.

Або через масу:

$$x_A = \frac{(G_{A_0} - G_A)}{G_{A_0}}, \quad (2.5)$$

де G_{A_0} – маса вихідної речовини, кг

G_A – маса вихідної речовини, що не вступила в хімічну реакцію, кг.

$x_A \leq 1$, частка або $x_A \leq 100\%$.

Ступінь перетворення характеризує ефективність здійснення процесу лише з погляду використання вихідної сировини. Але у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій частина реагенту перетворюється в побічні продукти. Тому використовують ще один показник ефективності процесу – **вихід продукту**, який характеризує досконалість виробництва з погляду перетворення сировини в цільовий продукт. Розрізняють три види виходу продукту: **повний, рівноважний і вихід від рівноважного**.

Повний вихід продукту (Φ_R) - це відношення кількості (маси) реально отриманого продукту (G_R) до максимально можливої (теоретичної) його кількості (маси) (G_{Rmax}). Теоретична кількість продукту розраховується за стехіометричними рівняннями реакцій:

$$\Phi_R = G_R / G_{R\max}, \quad (2.6)$$

де G_R – маса реально отриманого продукту, кг;

$G_{R\max}$ – максимальна (теоретично можлива) маса отриманого продукту, кг:

$$\Phi_R = N_R / N_{R\max}, \quad (2.7)$$

де N_R – кількість реально отриманого продукту, моль;

$N_{R\max}$ – максимальна (теоретично можлива) кількість отриманого продукту, моль.

Рівноважний вихід продукту (Φ_R^*) – відношення маси продукту, який утворився на момент досягнення стану рівноваги (G_R^*), до максимально можливої (теоретичної) маси продукту ($G_{R\max}^*$):

$$\Phi_R^* = G_R^* / G_{R\max}^*. \quad (2.8)$$

Вихід від рівноважного (Φ_R^m) - відношення маси продукту, що реально утворився (G_R), до маси продукту (G_R^*), який може утворитись на момент досягнення стану рівноваги:

$$\Phi_R^m = G_R / G_R^*. \quad (2.9)$$

Витратний коефіцієнт за сировиною – кількість сировини, необхідна для виготовлення одиниці продукції (1т, 1кг, 1г):

$$\beta_{\text{сировини}} = \frac{G_{\text{сировини}}}{G_{\text{продукту}}}, \quad (2.10)$$

де $G_{\text{сировини}}$ – маса сировини, кг;

$G_{\text{продукту}}$ – маса одиниці продукції, кг

Витратний коефіцієнт за енергією – кількість енергії, необхідна для виготовлення одиниці продукції (1т, 1кг, 1г):

$$\beta_{\text{енергії}} = \frac{W}{G_{\text{продукту}}}, \quad (2.11)$$

де W – кількість енергії, кВт·год;

$G_{\text{продукту}}$ – маса одиниці продукції, кг.

2.3 ЗАСТОСУВАННЯ РІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ

Кількісно стан хімічної рівноваги характеризує константа рівноваги, що є відношенням добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин у ступенях, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

За значенням константи рівноваги хімічної реакції і складом вихідної реакційної суміші можна визначити склад суміші після реакції та ступінь перетворення вихідних речовин.

Згідно із законом діючих мас, швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Так, для простої реакції [6]:



швидкість прямої (u_1) і зворотної реакції (u_2) запишеться так:

$$u_1 = k_1 C_A^a C_B^b, \quad (2.13)$$

$$u_2 = k_2 C_R^r C_S^s, \quad (2.14)$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості прямої і оборотної реакцій; C_A , C_B , C_R і C_S – концентрації реагуючих речовин.

Константу рівноваги розраховують як відношення константи швидкості прямої реакції до зворотної в момент рівноваги, коли $u_1 = u_2$.

$$k_1 (C_A^*)^a \cdot (C_B^*)^b = k_2 (C_R^*)^r \cdot (C_S^*)^s, \quad (2.15)$$

$$k_{\text{рівн}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(C_R^*)^r \cdot (C_S^*)^s}{(C_A^*)^a \cdot (C_B^*)^b}, \quad (2.16)$$

де C_A^* , C_B^* , C_R^* , C_S^* – рівноважні концентрації реагуючих речовин.

Рівняння (2.16) слушне тільки для реакції в умовах хімічної рівноваги.

Позначення і розмірність константи рівноваги залежить від того, в яких одиницях виражається концентрація реагуючих речовин:

K_c - якщо концентрації реагуючих речовин виражені в моль/дм³ (C_A, C_B):

$$K_c = \frac{C_R^r \cdot C_S^s}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (2.17)$$

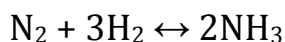
K_p - якщо концентрація реагуючих речовин виражена в парціальних тисках (P_A, P_B):

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (2.18)$$

P_i – парціальний тиск i -го компонента,

$$P_i = C_i RT$$

де – C_i концентрація i -го компоненту, моль/дм³; R – універсальна газова стала, $R=8,314$ Дж/(моль·К); T – температура процесу, К.



$$K_c = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2}^1 \cdot C_{H_2}^3}$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}^1 \cdot P_{H_2}^3}$$

де $P_A = \frac{a}{a+b+r+s} P$, $P_B = \frac{b}{a+b+r+s} P$ тощо (P – загальний тиск у системі);

K_n – якщо концентрація реагуючих речовин виражена кількістю моль (n_A, n_B тощо):

$$K_n = \frac{n_R^r \cdot n_S^s}{n_A^a \cdot n_B^b}, \quad (2.19)$$

K_N – якщо концентрація реагуючих речовин виражена в мольних, а у випадку газів – в об'ємних частках (N_A, N_B тощо):

$$K_N = \frac{N_R^r \cdot N_S^s}{N_A^a \cdot N_B^b}, \quad (2.20)$$

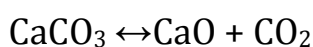
Константи рівноваги K_c, K_p, K_n, K_N зв'язані між собою:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta n} = K_N P^{\Delta n}, \quad (2.21)$$

де R – універсальна газова стала, $R=8,314$ Дж/(моль·К); Δn - зміна кількості моль газів.

Для модельної реакції (2.12) $\Delta n = (r + s) - (a + b)$.

У вираз K_c гетерогенних реакцій входять тільки концентрації газоподібних або розчинених речовин. Концентрація твердих речовин, тобто число їх моль в одиниці об'єму кожної твердої речовини, є величинами сталими і входять до значення константи рівноваги K_c :



$$K_c = \frac{C_{\text{CaO}}^1 \cdot C_{\text{CO}_2}^1}{C_{\text{CaCO}_3}^1}$$

$$C_{\text{CaCO}_3} = \text{const}, C_{\text{CaO}} = \text{const}$$

$$K_c = C_{\text{CO}_2}, K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

За значенням K_c можна визначити ступінь перетворення або ступінь повноти перебігу реакції:

Якщо $K_c \gg 1$, це означає, що $C_{\text{прод}} \gg C_{\text{вих.реч-н}}$, тобто x_A великий.

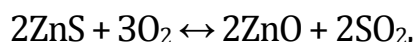
Найбільше практичне використання для розрахунків реакцій між газами має константа рівноваги K_p , бо, знаючи загальний тиск газової суміші, концентрації компонентів можна виразити через парціальні тиски. Розраховуючи рівноважні стани в рідкій фазі, користуються константами K_c або K_n .

Значення констант рівноваги для різних реакцій, які визначалися експериментально або розраховані аналітично, наводяться в спеціальній довідковій літературі. Використовуючи константу рівноваги для розрахунку рівноважного складу тої або іншої хімічної реакції, потрібно зважати на те, яке це значення – K_c , K_p , K_n чи K_N . Згідно з цим, виконуючи розрахунки, треба використовувати відповідне вираження

концентрації речовин. Якщо реакція відбувається без зміни об'єму, тобто $\Delta n=0$, то:

$$K_C = K_P = K_n. \quad (2.22)$$

За певної температури константа рівноваги для кожної реакції є величиною сталою. Отже, маючи значення $K_{\text{рівн}}$, можна розрахувати кількість реагуючих речовин у момент рівноваги, а звідси - рівноважний ступінь перетворення, який є максимальним для цих умов.



$$K_C = \frac{C_{\text{SO}_2}^2}{C_{\text{O}_2}^3} \text{ або } K_P = \frac{P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{O}_2}^3} \text{ або } K_n = \frac{n_{\text{SO}_2}^2}{n_{\text{O}_2}^3}.$$

Залежність константи рівноваги від температури за сталого тиску визначається за рівнянням ізобари Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}, \quad (2.23)$$

де Q - тепловий ефект реакції; R - універсальна газова стала, $R=8,314$ Дж/(моль·К).

Із рівняння (2.23) випливає, що у випадку ендотермічних реакцій ($Q < 0$) похідна ($d \ln K_P / dT$) завжди набуває позитивних значень, а отже, підвищення температури призводить до збільшення значення K_P (рис. 2.1, крива 1). Для екзотермічних реакцій ($Q > 0$) значення похідної є від'ємним, тобто K_P збільшується із зменшенням температури (рис. 2.1, крива 2).

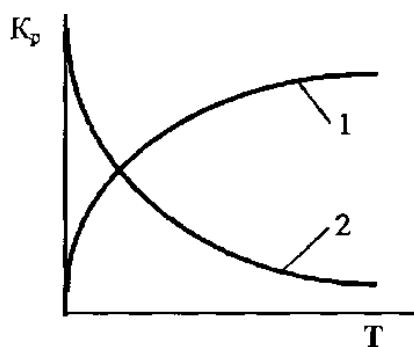


Рисунок 2.1. – Залежність константи рівноваги від температури для ендотермічної (1) і екзотермічної (2) реакцій [6]

Вплив тиску на величину константи рівноваги визначається другим рівнянням Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT^2}, \quad (2.24)$$

де ΔV – зміна мольного об'єму реакційної суміші; R – універсальна газова стала, $R=8,314$ Дж/(моль·К).

Аналізуючи це рівняння, як і в попередньому випадку, легко зробити висновки, що для реакцій, які відбуваються із збільшенням газового об'єму ($\Delta V > 0$), похідна ($d \ln K_N / dP$) є величиною від'ємною. Тобто збільшення тиску призведе до зменшення значення K_N (рис. 2.2, крива 2). Відповідно для реакцій, які відбуваються із зменшенням газового об'єму ($\Delta V < 0$), похідна завжди є величиною додатною, тобто константа рівноваги зростає із збільшенням тиску (рис. 2.2, крива 1).

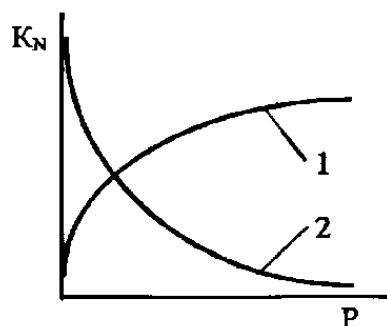


Рисунок 2.2. – Залежність константи рівноваги від тиску для реакцій, які відбуваються із зменшенням (1) і збільшенням (2) газового об'єму [6]

Напрямок зміни перебігу процесів, які відбуваються у рівноважній системі за зміни зовнішніх умов, визначається за **принципом Ле-Шательє**⁵: якщо на систему, яка знаходиться в рівноважних умовах діє зовнішній фактор, що призводить до порушення рівноваги, то у системі

⁵ Ле Шательє – франц. вчений, винайшов принцип у 1884р., 1897р. винайшов металографічний мікроскоп, 1901р. розробив умови синтезу аміаку.

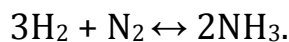
відбуваються процеси, а саме зміщення рівноваги, спрямовані на послаблення дії цього фактора.

Принцип Ле-Шательє використовують для того, щоб принципово визначити способи зміщення рівноваги ХТП у бік одержання цільових продуктів, тобто для конкретного технологічного процесу зміну тих параметрів технологічного режиму, що дадуть можливість покращити технологічні показники процесу: ступінь перетворення сировини, селективність процесу, вихід продукту.

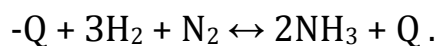
На положення рівноваги впливають такі головні чинники: **температура, тиск і концентрації реагуючих речовин.**

Проаналізуємо вплив цих факторів на положення рівноваги в конкретних рівноважних системах і визначимо, якими способами можна змістити її в бік одержання цільових продуктів.

Вплив температури на рівновагу в хімічній системі розглянемо на прикладі процесу синтезу аміаку, який зображається рівнянням:



Пряма реакція є екзотермічною. У стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій є однаковими, відповідно кількість теплоти, яка виділиться, дорівнює кількості теплоти, що поглинеться. Отже, для стану рівноваги правильним є такий запис цієї реакції:

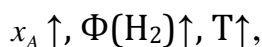
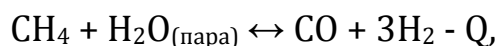


Якщо у такій рівноважній системі збільшувати температуру, тобто вводити ззовні додаткову кількість енергії у формі теплоти, то система намагається протидіяти цій дії. Вона послаблює зовнішній вплив, тобто

зменшує загальну кількість теплоти у системі, поглинаючи її частину.

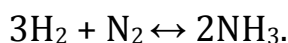
При цьому, вочевидь, відбувається ендотермічна реакція, яка є зворотною. Відповідно, згідно із принципом Ле-Шательє, у цьому випадку рівновага зміститься у бік вихідних речовин, а тому ступінь перетворення сировини зменшиться. Отже, для зміщення рівноваги у бік цільового продукту (аміаку) необхідно зменшувати температуру в системі, відводячи теплоту за допомогою холодоагенту.

У системі, в якій пряма реакція є ендотермічною, наприклад,



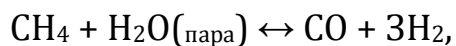
для зміщення рівноваги у бік цільових продуктів необхідно підвищувати температуру, тобто підводити теплоту.

Вплив тиску на рівновагу оцінюють лише в тих випадках, коли хоча б один із компонентів рівноважної суміші є газоподібною речовиною. Для того, щоб визначити, як впливатиме тиск на рівновагу, за стехіометричним рівнянням реакції визначають початковий і кінцевий об'єми системи, а для цього визначають кількість моль газоподібних речовин до і після реакції. Нехай відбувається реакція синтезу аміаку:



$P \uparrow$, якщо $n(\text{вихідних речовин}) > n(\text{продуктів})$ $\Phi(\text{NH}_3) \uparrow$.

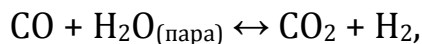
Оскільки дана реакція відбувається із зменшенням газового об'єму, якщо у цій системі збільшити тиск, то система прагнучиме його зменшити, що можливо внаслідок зменшення кількості моль газоподібних речовин. Отже, для зміщення рівноваги у бік цільового продукту в цій системі необхідно підвищувати тиск. І навпаки, якщо у системі внаслідок реакції відбувається збільшення кількості моль газоподібних речовин, як, наприклад, у такій:



$P \uparrow$, якщо $n(\text{вихідних речовин}) < n(\text{продуктів})$ $\Phi(\text{H}_2) \downarrow$,

$\Phi(\text{H}_2) \uparrow P \downarrow$,

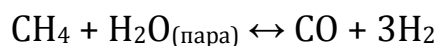
то зміщення рівноваги праворуч досягається зменшенням тиску. Якщо реакція відбувається за сталого об'єму, наприклад:



$P \uparrow$, $n(\text{вихідних речовин}) = n(\text{продуктів})$ $\Phi(\text{H}_2) = \text{const}$,

тобто кількість моль газоподібних речовин до і після реакції є однаковими, то тиск на положення рівноваги не впливає.

Розглянемо вплив концентрацій реагуючих речовин на рівновагу. Введення будь-якої із речовин, які присутні в системі у стані рівноваги, є зовнішнім чинником, дію якого система прагне зменшити, внаслідок чого рівновага зміститься в той чи інший бік: якщо вводиться вихідний реагент, то – праворуч, а продукт – ліворуч. Наприклад, для зміщення рівноваги у бік утворення продукту в систему



вводять надлишок водяної пари.

Іншим способом зміщення рівноваги зміною концентрації в бік продукту є його виведення із реакційного середовища. Цей спосіб застосовують, наприклад, при окисненні SO_2 до SO_3 у виробництві сульфатної кислоти методом подвійного контактування - подвійної абсорбції. Окиснення SO_2 відбувається у п'ятишаровому контактному апараті. Газовий потік, що містить SO_3 , який утворився в перших трьох шарах каталізатора, виводиться з контактного апарата, охолоджується і подається на абсорбцію оксиду сірки (VI) в абсорбційну колону. Газ, з якого вилучили утворений SO_3 , знову вводиться у контактний апарат у четвертий, а потім п'ятий шари каталізатора, де реакція окиснення продовжується - ступінь перетворення SO_2 до SO_3 при цьому зростає.

Каталізатор не впливає на положення рівноваги, бо в цьому стані він однаково пришвидшує як пряму, так і зворотну реакції. А його

присутність необхідна для того, щоб унаслідок пришвидшення реакції у початковий момент процесу положення рівноваги досягалось значно швидше порівняно із некаталітичним процесом.

Однак на підставі принципу Ле-Шательє обґрунтовують лише способи, як саме можна змістити рівновагу в конкретній системі. Але в реальних виробничих процесах при обґрунтуванні значень параметрів технологічного режиму беруть до уваги також технологічні та економічні показники процесів (зокрема, продуктивність, ступінь перетворення, вихід продукту, витратні коефіцієнти за сировиною та енергією тощо). Тому часто трапляється так, що рекомендацій, які випливають із принципу Ле-Шательє, не дотримуються або їх застосовують лише для певних умов здійснення технологічного процесу. Розглянемо деякі конкретні приклади:

Для зміщення рівноваги в реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3 + Q$, яка характеризується значною екзотермічністю, відповідно до принципу Ле-Шательє, її необхідно здійснювати за якомога нижчих температур. Але із задовільною для промисловості швидкістю і відповідно продуктивністю ця реакція відбувається лише на твердому каталізаторі. Проте каталітичну дію він виявляє лише за певної температури, що називається температурою запалювання каталізатора ($T_{\text{зап}}$). Отже, цю реакцію здійснюють за температури, не нижчої, ніж температура запалювання каталізатора (наприклад, для ванадієвого каталізатора, який використовується у зазначеному процесі, $T_{\text{зап}} = 420\ldots 430\text{ }^\circ\text{C}$). А вже тоді для зміщення рівноваги праворуч із реакційного середовища теплоту відводять, але так, щоб температура не зменшилась до значення, нижчого, ніж $T_{\text{зап}}$ [5].

Цю ж реакцію, яка відбувається із зменшенням газового об'єму, для зміщення рівноваги у бік SO_3 , відповідно до принципу Ле-Шательє, необхідно здійснювати за підвищеного тиску. Однак у промисловості в

більшості технологічних схем цей процес реалізують за атмосферного тиску. У цьому випадку керуються економічною доцільністю: з одного боку, за підвищеного тиску очікується збільшення ступеня перетворення SO_2 , а в підсумку – збільшення продуктивності виробництва за сульфатною кислотою; а з іншого – зростання енергетичних витрат на створення надлишкового тиску. Оскільки окиснення SO_2 зазвичай здійснюють киснем повітря, то значна кількість енергії витрачається на стиснення інертного азоту, якого в повітрі є у 3,7 разів більше ніж кисню. Підраховано, що із використанням у цьому процесі повітря застосування підвищеного тиску є економічно невигідним.

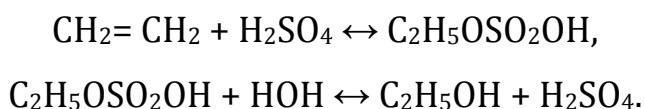
Інший процес - конверсію вуглецю (II) оксиду водяною паром за реакцією: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пара})} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, здійснюють за підвищеного тиску, хоча останній, відповідно до принципу Ле-Шательє, у цій системі на стан рівноваги не впливає. У цьому випадку підвищенням тиску досягається збільшення швидкості процесу на початкових його стадіях, бо в гомогенних реакціях, як відомо, збільшення тиску в системі призводить до зростання концентрацій реагуючих речовин. Окрім того, застосування підвищеного тиску дає можливість зменшити об'єм реакційної апаратури.

2.3.1 ГОМОГЕННІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ

Гомогенними називаються процеси, що відбуваються в однорідному середовищі – рідині або газоподібній суміші, в якій поверхня розділу між окремими її частинами або компонентами відсутня. Гомогенні процеси в промисловості зустрічаються доволі рідко. Справді гомогенну систему отримати важко. Будь-яка речовина містить сліди різних домішок, що знаходяться в іншій фазі. Так, навіть в 1 см^3 дистильованої води міститься від 20000 до 30000 частинок пилу.

У гомогенних процесах реакції відбуваються в об'ємі, як правило, значно швидше ніж у гетерогенних. Здійснення і керування технологічними гомогенними процесами є значно простішим і легшим, тому багато промислових гетерогенних процесів намагаються перевести в гомогенні.

У промисловості для реалізації гомогенних хіміко-технологічних процесів досить часто здійснюють операції, що передують хімічній взаємодії, а саме: поглинання газів рідинами або конденсацію пари, розчинення або плавлення твердих матеріалів. В обох випадках одержують рідкофазові системи. Внаслідок випарювання рідин або виділення з них у газову фазу корисних компонентів одержують гомогенні газофазові системи. Прикладом процесу, що реалізується як рідкофазовий, може бути одержання етанолу: під час процесу сульфатнокислотної гідратації етилену спочатку сульфатна кислота абсорбує етилен, а вже потім гомогенно в рідкій фазі утворюється етилсульфатна кислота, яка надалі гідролізує з виділенням цільового продукту – етанолу:



Гомогенні процеси в газовій фазі широко використовують у технології неорганічних та органічних речовин, наприклад, у виробництві сульфатної, нітратної і хлоридної кислот, хлорування та нітрування органічних сполук тощо. Для реалізації гомогенного газофазового процесу в технології органічних речовин сконденсовану органічну сполуку спочатку випаровують, а потім у газовій фазі здійснюють її взаємодію з певним реагентом: хлором, оксидом сірки (IV), киснем (повітрям), оксидами азоту.

Гомогенні рідкофазові процеси в промисловості використовують значно частіше. До гомогенних рідкофазових процесів належать реакції

нейтралізації і обмінного розкладу в технології мінеральних солей, а в технології органічних речовин — одержання простих і складних ефірів, полімеризація в розчинах і розтопах, лужне топлення бензосульфокислот у виробництві фенолу, окремі стадії сульфатнокислотної гідратації етилену у виробництві етилового спирту.

У гомогенному середовищі (газо- та рідкофазовому) багато процесів відбувається за ланцюговим механізмом: окиснення, полімеризація, піроліз вуглеводнів, синтез хлороводню.

ВИЯВЛЕННЯ РІЗНИХ ФАКТОРІВ ВПЛИВУ НА ШВИДКІСТЬ ГОМОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Для обґрунтованого вибору оптимальних умов здійснення хіміко-технологічного процесу потрібно володіти інформацією про швидкість реакції залежно від ряду чинників, тобто знати кінетику процесу. Хімічна кінетика вивчає закономірності перебігу термодинамічно можливих реакцій в часі і їх механізм. Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації певного компонента в реакційній системі за одиницю часу в одиниці об'єму.

Лева частина хімічних процесів перебігає постадійно (за виключенням так званих миттєвих реакцій: вибухових тощо).

СТАДІЇ ГОМОГЕННИХ ХТП

1. Підведення реагентів в зону реакції;
2. Безпосередньо хімічна реакція;
3. Відведення продуктів реакції з зони реакційного середовища.

В залежності від того, яка стадія в ХТП є лімітуючою визначається область перебігу реакції.

ОБЛАСТІ ПЕРЕБІГУ ХТП

Якщо лімітуючою (найповільнішою) стадією процесу є стадія підведення реагентів або відведення продуктів із зони реакції, то процес перебігає у дифузійній області. Це означає, що для пришвидшення перебігу реакції необхідно створити умови інтенсифікації цих дифузійних стадій. Тобто необхідно здійснити перемішування.

Якщо лімітуючою (найповільнішою) стадією процесу є хімічна реакція, то процес перебігає у кінетичній області. Тобто можливі області перебігу хімічного процесу – це:

1. Дифузійна область;
2. Перехідна область (коли швидкість дифузії та хімічної взаємодії приблизно однакові);
3. Кінетична область.

ЧИННИКИ (ФАКТОРИ), ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ШВИДКІСТЬ ХТП

- 1 концентрація вихідних речовин $C(\text{вих. р-н})$;
2. концентрація продуктів реакції $C(\text{прод.})$;
3. температура (T);
4. тиск (P);
5. гідродинамічний режим (перемішування) ($\Gamma/\text{д}$);
6. каталізатор (kat).

Порівняння ефективності впливу кожного фактору в залежності від області перебігу процесу наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Порівняння ефективності впливу кожного фактору в залежності від області перебігу процесу.

Дифузійна область	Кінетична область
$C(\text{вих. р-н}) - \uparrow$	$C(\text{вих. р-н}) - \uparrow$
$C(\text{прод.}) - \downarrow$	$C(\text{прод.}) - \downarrow$
$T - \uparrow$	$T - \uparrow$
$P - \uparrow$	$P - \uparrow$
Перемішування – \uparrow	Перемішування – не впливає
$\text{kat} - \text{не впливає}$	$\text{kat} - \uparrow$

2.3.2 ВПЛИВ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА ШВИДКІСТЬ ГОМОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Економічна ефективність будь-якого хімічного виробництва визначається основними технологічними показниками – продуктивністю та інтенсивністю. Ці показники залежать від швидкості гомогенної хімічної реакції, що відбувається на молекулярному рівні (на мікрорівні).

Швидкість хімічної гомогенної реакції – це число елементарних актів хімічного перетворення в одиниці об'єму за одиницю часу.

Розглянемо способи збільшення швидкості хімічної реакції $A \rightarrow R$, яка описується рівнянням:

$$u_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^n, \quad (2.25)$$

де n - порядок реакції; k – константа швидкості; C_A – концентрація компонента А.

Концентрації речовин у процесі реакції увесь час змінюються, а це впливає на її швидкість, тому слід розглядати миттєву швидкість, тобто швидкість реакції у даний момент часу.

Константа швидкості k визначається за рівнянням Арреніуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.26)$$

де k_0 – передекспоненційний множник; E – енергія активації реагуючих речовин, Дж/моль; R – універсальна газова стала, $R=8,314$ Дж/(моль·К); T – температура, К.

Підставивши рівняння (2.25) у (2.26), одержимо [5]:

$$u_A = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_A^n. \quad (2.27)$$

З наведеного рівняння видно, що швидкість реакції залежить, насамперед, від температури і концентрації реагентів. Для газофазових процесів збільшення концентрації реагуючих речовин досягається підвищенням тиску. Пришвидження реакції досягається також зменшенням енергії активацій, тобто застосуванням каталізатора. Отже, на швидкість гомогенних хімічних процесів впливають температура, концентрації реагуючих речовин, тиск і каталізатор:

$$u_A = f(T, C, P, kat).$$

Однак те, наскільки суттєвим є вплив того чи іншого параметра на швидкість гомогенної реакції, залежить від фазового стану реакційного середовища. Зокрема, швидкість рідкофазових некаталітичних процесів залежить лише від температури та концентрації реагентів: $u_A = f(T, C)$.

Тиск практично не впливає на швидкість рідкофазового процесу, оскільки рідини належать до середовищ, які не стискаються.

На відміну від рідкофазових процесів, швидкість гомогенних газофазових реакцій істотно залежить, окрім температури і концентрацій реагентів, ще й від тиску у системі. Тому швидкість гомогенного газофазового некаталітичного ХТП виражається такою функціональною залежністю: $u_A = f(T, C, P)$.

Швидкість каталітичного гомогенного процесу залежить, очевидно, ще й від активності каталізатора, тому функціональні залежності для різних процесів є такими:

для газофазового: $u_A = f(T, C, P, kat);$

для рідкофазового: $u_A = f(T, C, kat).$

Вплив температури

Із рівняння (2.26) видно, що підвищення температури однозначно призводить до зростання константи швидкості реакції. Константу швидкості k_2 за деякої температури T_2 можна визначити із рівняння Арреніуса, якщо відомі енергія активації (E) і константа швидкості k_1 за температури T_1 . Для цього запишемо вирази рівняння Арреніуса для двох температур:

Для простої необоротної реакції $A \rightarrow R \pm Q$ незалежно від її теплового ефекту, підвищення температури призводить до збільшення швидкості процесу за експоненціальним законом. У цьому випадку є дійсним емпіричне правило Вант-Гоффа. Згідно з ним, з підвищенням температури на 10 градусів швидкість реакції зростає в 2...4 рази [6]:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2...4, \quad (2.28)$$

де γ - температурний коефіцієнт швидкості реакції; k_{T+10} , k_T - константи швидкості реакції за температур відповідно $(T+10)$ і T .

Але це правило наближено може використовуватися лише в інтервалі середніх температур 283...473 К та за енергії активації в межах 60...120 кДж/моль. Температурний коефіцієнт γ зменшується із зниженням енергії активації та підвищенням температури, наближуючись до одиниці за високих температур.

Енергію активації і передекспоненціальний множник визначають виключно експериментально. Для цього використовують рівняння Арреніуса в логарифмічній формі, яке має вигляд рівняння прямої:

$$\lg k = \lg k_0 - (E/2,3RT). \quad (2.29)$$

2.4 ВПЛИВ ОСНОВНИХ ФАКТОРІВ НА ШВИДКІСТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ

2.4.1 ВИЯВЛЕННЯ ВПЛИВУ КАТАЛІЗАТОРА В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ НА ШВИДКІСТЬ ПРОЦЕСУ

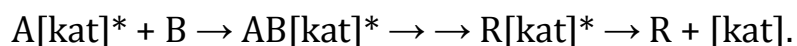
Каталізатори мають дуже великий вплив на швидкість хімічних процесів. Каталізатор дає змогу пришвидшити процес унаслідок зменшення енергії активації, що приводить до збільшення константи швидкості.

Однією з теорій, за допомогою якої пояснюється позитивний вплив присутності каталізаторів на швидкість процесу, є теорія активованого комплексу. Згідно із нею каталізатор змінює маршрут реакції, замінюючи одностадійний процес багатостадійним. На проміжних стадіях утворюються активовані комплекси, утворені реагентами та каталізатором. При цьому, як енергія активації кожної з проміжних стадій, так і сумарна енергія активації процесу є значно меншими порівняно з некаталітичною реакцією.

Нехай відбувається некаталітична реакція $A + B \rightarrow R$, енергія активації якої дорівнює E . За присутності каталізатора на першій стадії відбувається взаємодія одного з реагентів з каталізатором [6]:

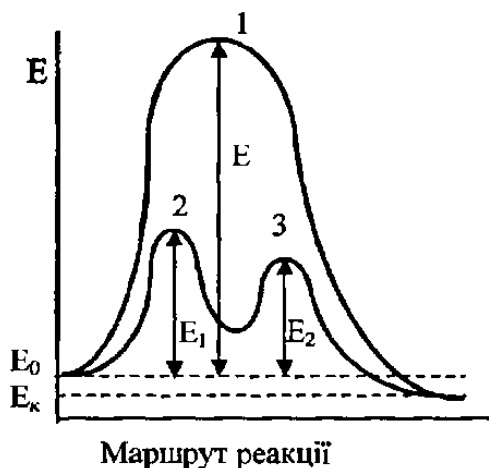


На другій стадії відбувається взаємодія активованого комплексу $A[\text{kat}]$ з іншим реагентом, унаслідок чого утворюється продукт R :



Енергія активації цієї реакції дорівнює E_2 .

Енергетичний стан системи для некаталітичного і каталітичного процесів наведено на рис. 2.3.



1 – утворення проміжної сполуки АВ у некаталітичній реакції; 2 – утворення проміжного активованого комплексу $A[kat]$; 3 – утворення проміжного активованого комплексу $AB[kat]$.

Рисунок 2.3 – Енергетична діаграма станів некаталітичної I і каталітичної II реакцій [6]

Якщо лімітуючою стадією є перша стадія каталітичного процесу ($E_1 > E_2$) то швидкість залежить від концентрацій реагенту А і каталізатора, а якщо друга ($E_1 < E_2$), то швидкість залежить від концентрацій реагентів А і В та каталізатора:

$$u = k_1 C_A C_{kat}, \quad u = k_2 C_{A[kat]^*} C_B,$$

але

$$K = \frac{C_{A[kat]^*}}{C_A C_{kat}},$$

звідки

$$C_{A[kat]^*} = K C_A C_{kat}.$$

$$\text{Тоді: } u = k_2 K C_A C_B C_{kat} = k' C_A C_B C_{kat}.$$

Сумарна енергія активації каталітичного процесу є меншою, ніж некаталітичного: ($E_1 + E_2 < E$). Зменшення енергії активації каталітичного процесу порівняно з некаталітичним $E - (E_1 + E_2) = \Delta E$ власне й забезпечує пришвидшення реакції.

2.4.2 СУТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ (НЕКАТАЛІТИЧНИХ) ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ В ПРИКЛАДНІЙ ХІМІЇ

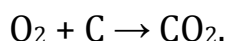
Гетерогенні ХТП відбуваються на поверхні розділу двох або декількох фаз, наприклад, у системах газ-рідина (г-р), газ-тверде тіло (г-тв), рідина-тверде тіло (р-тв), рідина-рідина (р-р), якщо ці рідини не змішуються, тверде тіло-тверде тіло (тв-тв), газ—рідина—тверде тіло (г-р-тв). Порівняно із гомогенними, гетерогенні процеси є значно складнішими, бо ускладнюються перенесенням речовини в об'ємі фаз та через поверхню їх розділу. Саме ця остання ознака є загальною для усіх гетерогенних процесів: хімічній взаємодії обов'язково передують перенесення реагенту в об'ємі однієї фази до поверхні розділу фаз із наступною дифузією в об'ємі іншої фази.

Здатність реагенту (або продукту хімічної реакції) проникати з об'єму однієї фази через поверхню розділу в об'єм іншої залежить від агрегатного стану та фізичних параметрів фаз, які беруть участь у гетерогенному ХТП. Чим менша густина та в'язкість фази, тим інтенсивніше у ній відбуватимуться дифузійні процеси, тобто вона буде "рухливішою". З двох чи декількох фаз найрухливішою буде та, густина і в'язкість якої будуть найменшими. У таких системах, як г-р, г-г, рухливішою фазою буде, вочевидь, газова; у системі р-тв - рідинна; р-р - рідина з меншою в'язкістю і, відповідно, меншим поверхневим натягом. У системах тв-тв реакції відбуваються лише на поверхні контакту, дифузійні процеси за участю реагентів практично відсутні, а тому "рухливіша" фаза у цьому випадку відсутня.

2.4.3 СТАДІЇ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

1. підведення реагенту в об'ємі до поверхні розділу фаз;
2. дифузія реагенту в об'ємі приймальної фази;
3. хімічна взаємодія між реагентами;
4. дифузія продукту реакції до поверхні розділу фаз;
5. відведення продукту реакції з об'єму приймальної фази.

Наведену схему гетерогенного ХТП називають повною, бо вона охоплює всі основні стадії процесу. Такою повною схемою описується, наприклад, горіння вугілля, яке складається з органічної (вуглець) та негорючої мінеральної частини, у середовищі повітря. Кисень дифундує до поверхні частинки вугілля, адсорбується її поверхнею, дифундує в об'єм частинки порами та тріщинками до зустрічі з хімічно активним вуглецем, унаслідок чого відбувається хімічна реакція:



За реакцією утворюється газоподібний продукт – оксид вуглецю (IV), який унаслідок різниці парціальних тисків усередині твердої частинки та над нею у газовій фазі, дифундує через шар мінеральної негорючої частини назовні, а потім – в об'єм повітря.

Але далеко не всі гетерогенні процеси є повними, тобто охоплюють усі п'ять зазначених вище стадій.

2.4.4 ШВИДКІСТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Оскільки гетерогенний ХТП є складним, багатостадійним, то загальна його швидкість (u) залежатиме від швидкостей кожної із стадій і буде виражатись рівнянням [6]:

$$u = kF\Delta C, \quad (2.30)$$

де k — коефіцієнт швидкості процесу; F — площа поверхні контакту фаз; ΔC – рушійна сила процесу.

За своєю суттю цей вираз є рівнянням масопередачі. У ньому коефіцієнт швидкості процесу є складною величиною, яка враховує дифузійні та кінетичні явища, які існують у гетерогенному процесі. Величина, обернена до коефіцієнта швидкості — $1/k$, характеризує опір системи перебігу гетерогенного процесу.

У реальних гетерогенних ХТП швидкість окремих стадій істотно відрізняються. Вочевидь, що результуюча швидкість усього процесу буде визначатись перебігом найповільнішої стадії, яка називається лімітуючою стадією процесу.

Визначення області перебігу гетерогенного ХТП є дуже важливим технологічним завданням, бо дає змогу вибрати засоби його інтенсифікації та підібрати відповідне технологічне обладнання. Область перебігу конкретного процесу найчастіше визначають експериментально за характером впливу різних чинників на швидкість або коефіцієнт швидкості процесу. До таких чинників належать температура, лінійна швидкість руху потоку передавальної фази, розміри частинок приймальної фази. Дослідження виконують, змінюючи значення лише одного параметра за сталих значень інших.

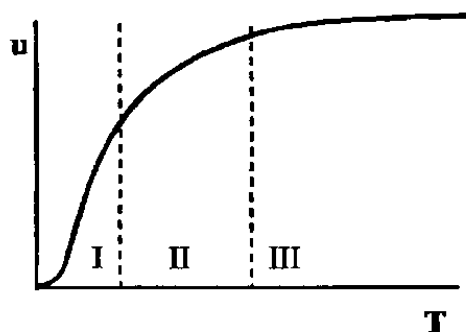
Зміну температури застосовують для встановлення кінетичної області перебігу процесу. Слід зауважити, що підвищення температури може одночасно впливати на різні за суттю процеси: кінетичні (хімічну взаємодію між речовинами) та дифузійні. Вплив температури на швидкість хімічної взаємодії можна оцінити за рівнянням Арреніуса.

У цьому випадку швидкість процесу може зростати внаслідок збільшення константи швидкості хімічної реакції. Константа швидкості може збільшуватися унаслідок зростання швидкості дифузійних стадій процесу, що, в свою чергу, пояснюється зменшенням в'язкості середовища.

Саме за впливом температури на інтенсивність кінетичних чи дифузійних явищ розрізняють області перебігу гетерогенного процесу.

Якщо проаналізувати вплив температури у дуже широкому діапазоні її значень на швидкість гетерогенного процесу, то можна виділити три характерні ділянки (рис. 2.4).

На першій ділянці спостерігається різке зростання швидкості процесу із підвищенням температури: отже, процес лімітується хімічною взаємодією. При збільшенні температури на 10 град, коефіцієнт швидкості процесу, який в цьому випадку відповідає константі швидкості хімічної реакції, зростає у 2...4 рази. Збільшення коефіцієнта швидкості реакції внаслідок інтенсифікації дифузії є порівняно незначним – на 10...30 %, отже, перша ділянка відповідає кінетичній області перебігу процесу:



Області перебігу процесу: I- кінетична; II- перехідна; III – дифузійна.

Рисунок 2.4 – Залежність швидкості гетерогенного ХТП від температури [5]

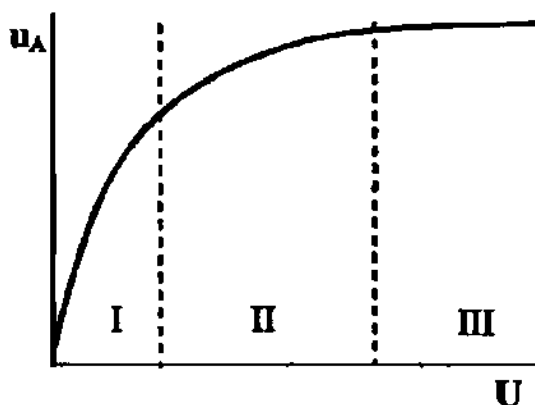
Третя ділянка відповідає температурному інтервалу, в якому приріст температури незначно або й взагалі не впливає на швидкість процесу. У цій області швидкість процесу залежить лише від зміни фізичних параметрів середовища, передусім, в'язкості. Зменшення її призводить до збільшення коефіцієнта дифузії компонентів системи.

Тому цю область називають дифузійною. Температурний коефіцієнт у дифузійній області дорівнює 1,1... 1,3, тобто [6]:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = 1,1 \dots 1,3. \quad (2.31)$$

У другій, проміжній, ділянці вплив температури на швидкість гетерогенного ХТП є меншим, збільшення температури вже не спричиняє такого вагомego приросту швидкості, як у кінетичній області. Пояснюється це тим, що опір усіх чинників перебігові процесу є сумірним. Значення температурного коефіцієнта у цій області дорівнює 1,3...2.

При збільшенні швидкості руху потоку відбувається його турбулізація, внаслідок чого інтенсифікуються дифузійні явища у цій фазі за рахунок зменшення товщини ламінарної приграничної плівки з боку рухливішої фази. Графічну залежність швидкості гетерогенного ХТП від лінійної швидкості потоку наведено на рис. 2.5:



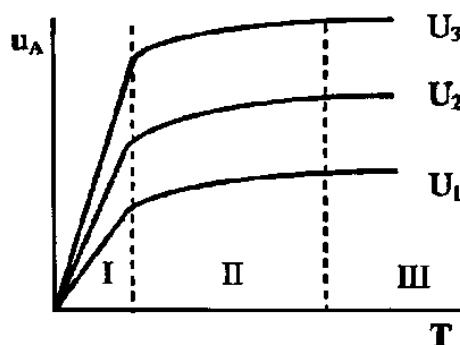
Області перебігу процесу: I – зовнішньодифузійна; II – перехідна; III – кінетична [5]

Рисунок 2.5 – Залежність швидкості гетерогенного ХТП від лінійної швидкості (u) руху передавальної фази

Ділянка на кривій, де спостерігається найбільший вплив швидкості потоку на швидкість процесу, належить зовнішньодифузійній області.

Саме на ній спостерігається різке зменшення товщини приграничної плівки. У другій області вплив швидкості потоку є меншим, бо товщина плівки дедалі зменшується - ця область відповідає перехідній, а та, де збільшення значення аргументу за сталої температури майже не впливає на перебіг гетерогенного ХТП (зміни товщини ламінарного шару практично немає), - кінетичній. У третій області швидкість процесу можна збільшити лише підвищенням температури.

Конкретизувати, у яку дифузійну область — внутрішню чи зовнішню – переходить гетерогенний ХТП за зростання температури (рис. 2.5), можна, збільшуючи лінійну швидкість передавальної фази. Якщо при поступовому її збільшенні у дифузійній області спостерігається зростання загальної швидкості процесу (рис. 2.6), то це є підтвердженням того, що він відбувається у зовнішньодифузійній області. При цьому температурні інтервали існування окремих областей не змінюються.



Області перебігу процесу: I – кінетична; II – перехідна; III – дифузійна.

Рисунок 2.6 – Залежність швидкості гетерогенного процесу від температури і лінійної швидкості потоку ($U_1 < U_2 < U_3$) [5]

2.4.5 ЗАГАЛЬНІ ПРИНЦИПИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

1. Шляхи збільшення поверхні контакту мас (F)

У всіх випадках намагаються збільшити поверхню важкої фази, оскільки легша фаза у всіх типах апаратів омиває поверхню важкої фази:

- тв.ф в системах г-тв, р-тв;
- р.ф. в системах г-р.

У системах г-тв, р-тв, збільшення поверхні досягається подрібненням твердого матеріалу. Оновлення поверхні контакту досягається перемішуванням твердої фази механічними змішувачами, найкраще перемішування досягається в апаратах з киплячим шаром. Ще збільшення поверхні досягається пневматичним або механічним розпилення рідини.

Якщо процес відбувається у кінетичній області, то основним чинником його інтенсифікації є збільшення температури. Забезпечення оптимального значення температури, крім суто технологічних особливостей, залежить ще й від економічних чинників, тобто від необхідних витрат на створення певного температурного режиму.

Якщо процес відбувається у зовнішньодифузійній області, то для його прискорення необхідно збільшувати швидкість руху передавальної фази. Але варто мати на увазі, що часом, наприклад, при здійсненні процесу у системі р-тв у реакторі з мішалкою, швидкість руху рідини має оптимальне значення. Подальше її збільшення понад це значення може призвести до захоплення твердих частинок потоком рідини, які розпочнуть рухатись разом із нею. Відносна швидкість руху частинок щодо рідини може зменшитись до нуля. Відтак товщина приграничної плівки з боку рідкої фази зросте, а разом з нею збільшиться загальний дифузійний опір системи. Отже, збільшення швидкості руху рідини у реакторі не завжди означає збільшення швидкості передавальної фази щодо приймальної. Разом з тим, наведені міркування дають підставу для

вибору типу реактора для здійснення процесу, що лімітується зовнішньою дифузією.

Якщо гетерогенний ХТП лімітується опором приймальної фази, тобто відбувається у внутрішньодифузійній області, то, перш за все, необхідно зменшувати розміри частинок приймальної фази. Окрім того, зменшення розмірів частинок за однакової маси конденсованої речовини (рідини чи твердого тіла) призведе до збільшення їх кількості, а отже, і до зростання сумарної площі поверхні контакту фаз у гетерогенній системі. Це дає змогу збільшити значення двох членів рівняння (2.30) - коефіцієнта швидкості та площі поверхні. Отже, подрібнення (диспергування) приймальної фази у будь-якому випадку повинне сприяти збільшенню швидкості процесу.

Проте й у цьому випадку є певні застереження щодо можливості досягнення мінімальних розмірів частинок:

- По-перше, подрібнення речовини (чи розмелювання твердих частинок або розбризкування рідини) потребує значних витрат енергії.
- По-друге, через дуже малі розміри тверді частинки можуть утворювати агрегати, внаслідок чого площа поверхні зменшується.
- По-третє, дрібнодисперсні частинки легко виносяться з реактора з рухливішою фазою, що призводить до їх втрат.
- По-четверте, дрібнодисперсні тверді частинки можуть створювати дуже великий гідравлічний опір у реакторах, що працюють у режимі ідеального витіснення.

2.4.6 ГЕТЕРОГЕННІ НЕКАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ

Гетерогенні некаталітичні процеси у системі г-тв є типовими в найрізноманітніших галузях хімічної промисловості. До них належать адсорбція і десорбція у процесах очищення газів від шкідливих чи небажаних домішок (поглинання сірководню оксидами цинку або заліза,

осушування повітря синтетичними цеолітами або силікагелем); випалювання (випал) металічних руд (окиснювальне випалювання сульфідів металів, сульфатних руд або оксидів металів); піроліз твердофазового палива (коксування кам'яного вугілля), газифікація вугілля та деревини; отримання цементного клінкера; випаровування та конденсація пари речовин (сублімація йоду, перероблення відходів цинку) тощо.

2.5 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КАТАЛІЗУ

Використання каталізаторів - найефективніший спосіб підвищення швидкості та селективності хіміко-технологічних процесів.

2.5.1 СУТЬ ТА ВИДИ КАТАЛІЗУ

Для промислового використання будь-якої хімічної реакції необхідною вимогою є висока швидкість досягнення великого виходу продукту. Але багато хімічних реакцій, які мають промислове значення і є термодинамічно можливими, практично не відбуваються через величезну енергію активації. Відомо, що подолати високий енергетичний бар'єр можна значним підвищенням температури. При цьому реакція прискорюється внаслідок збільшення кінетичного руху молекул, тобто зростання ймовірності їх зіткнення і хімічної взаємодії. Проте, якщо навіть підвищення температури є економічно доцільним, що зустрічається досить рідко, то для більшості процесів здійснити його на практиці неможливо. Справді, в оборотних екзотермічних процесах підвищення температури може змістити рівновагу в зворотний бік настільки, що реакція повністю загальмується. Часто підвищення температури призводить до термічного розкладу реагентів або продуктів реакції, зміни їх агрегатного стану, прискорення утворення побічних або небажаних продуктів реакції. Крім того, значне підвищення

температури обмежується можливостями сучасних конструкційних матеріалів. У всіх цих випадках необхідно застосовувати каталізатор.

Для промислового використання будь-якого хімічного процесу необхідною умовою є висока швидкість досягнення високого виходу продукту. Каталіз – це ефективний і раціональний спосіб прискорення хімічних процесів. Каталітичні процеси широко використовуються в промисловості, причому сфера їх застосування прогресивно збільшується: понад 90 % нових виробництв, які впроваджуються в хімічну промисловість, ґрунтуються на каталітичних процесах. Каталітичні реакції описуються загальними законами термодинаміки і кінетики, проте в присутності каталізаторів ці реакції прискорюються в тисячі і мільйони разів і вимагають значно нижчих температур, що економічно вигідно. Цілу низку технологічних процесів вдалося здійснити лише завдяки застосуванню каталізаторів.

Каталіз застосовується для одержання важливих неорганічних продуктів: водню, аміаку, сульфатної і нітратної кислот. Особливо широке і різноманітне застосування каталізу в технології органічних речовин, насамперед в органічному синтезі - в процесах окиснення, гідрування, дегідрування, гідратації, дегідратації. За допомогою каталізаторів одержують найважливіші напівпродукти для синтезу полімерів. Одержання високомолекулярних сполук полімеризацією і поліконденсацією мономерів також здійснюється з участю каталізаторів. На застосуванні каталізаторів ґрунтується багато методів переробки нафтопродуктів: каталітичний крекінг, риформінг, ізомеризація, ароматизація та алкілювання вуглеводнів. Деяких важливих продуктів для промисловості взагалі не вдалося б одержати, якби в арсеналі хіміків не було потрібних каталізаторів. Синтетичний каучук та яскраві фарби, мило і маргарин, пластмаси і ліки - в їх появі величезну роль відіграли прискорювачі хімічних реакцій. За допомогою каталізаторів природні газы переробляються в синтетичні тканини, що виблискують усіма кольорами райдуги, а за міцністю не поступаються металам.

Якщо в процесі утворюється декілька продуктів (цільовий і побічні), то максимальний вихід цільового продукту можна одержати, застосовуючи **селективний каталіз**, в якому прискорюється хімічна реакція утворення саме цільового продукту, а на швидкість побічних реакцій каталізатор у цьому випадку не впливає.

Каталізом називається зміна швидкості хімічних реакцій під впливом особливих речовин — каталізаторів, які, беручи участь в реакції, не змінюють свого хімічного складу після закінчення реакції. Каталізаторами можуть бути гази, рідини і тверді речовини. За фазовим складом реагентів і каталізаторів каталітичні процеси поділяють на гомогенні, гетерогенні і ферментативні (мікрогетерогенні).

У **гомогенному** каталізі каталізатор і речовини, що реагують між собою, знаходяться в одній фазі - газі або розчині. У **гетерогенному** каталізі реагенти і каталізатор знаходяться у різних фазах. **Ферментативний** (мікрогетерогенний) каталіз відбувається за участю біокаталізаторів білкової природи (ферментів, ензимів), що утворюють колоїдні розчини. Ферментативний каталіз багатьма показниками відрізняється від звичайного каталізу. Ферментативний каталіз відбувається значно швидше. Тоді як на здійснення реакції із застосуванням хімічних каталізаторів потрібні дні, тижні або навіть місяці, біохімічний каталіз забезпечує перебіг цієї реакції за кілька секунд чи навіть часток секунди. Унаслідок ферментативних реакцій, на відміну від безферментних, не утворюються побічні продукти (досягається майже 100 %-й вихід кінцевого продукту). Як приклад ферментативного каталізу можна назвати обмін речовин і перетворення енергії в клітинах живого організму.

Якщо в присутності каталізатора реакції прискорюються, то таке явище називають позитивним каталізом. Використовуються також речовини, які сповільнюють або гальмують хімічні реакції - **антикаталізатори** або **інгібітори**. Це явище називають негативним каталізом.

Загалом прискорювальна дія каталізатора принципово відрізняється від дії інших чинників, що інтенсифікують хімічні реакції: температури, тиску, концентрації, площі поверхні контакту фаз,

гідродинамічних умов. У разі введення в систему каталізатора швидкість руху молекул не змінюється. Каталізатор не впливає також на зсув рівноваги, а лише прискорює її досягнення в умовах заданої температури і тиску, тобто є "м'яким" засобом інтенсифікації хімічних реакцій, який не має обмежень, характерних, наприклад, для застосування високих температур і тисків.

Вплив прискорювальної дії каталізаторів полягає у зниженні енергії активації, що відбувається внаслідок зміни механізму реакції. Останній може змінюватися зі зміною стадійності реакції або внаслідок здійснення реакції за ланцюговим механізмом. Зі зміною механізму під дією каталізатора перебіг реакції здійснюється через низку елементарних стадій, кожна з яких вимагає значно меншої енергії активації, ніж реакція без каталізатора. Швидкість реакції тим більша, чим менша енергія активації згідно з рівнянням Арреніуса.

2.5.2 ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ. ШВИДКІСТЬ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ГОМОГЕННОМУ КАТАЛІЗІ

Найпоширенішою теорією, яка пояснює дію каталізатора в гомогенному каталізі, є так звана "теорія проміжних сполук". Згідно з цією теорією, механізм каталізу полягає у швидкому утворенні між реагентами і каталізатором нестійких проміжних сполук, після розкладу яких утворюються продукти реакції, а каталізатор вивільняється в незмінному вигляді.

Процеси гомогенного каталізу за фазовим станом реагуючих речовин і каталізатора можна поділити на рідкофазові і газофазові.

Швидкість гомогенного каталітичного процесу залежить від низки факторів: концентрації реагуючих речовин, концентрації каталізатора, температури, тиску. Головним недоліком гомогенного каталізу є труднощі відділення каталізатора від кінцевої продукційної суміші (рідини або газу), внаслідок чого частина каталізатора втрачається назавжди, а продукт забруднюється ним. У гетерогенному каталізі газова або рідка реакційна суміш легко відділяється від твердого каталізатора і це послужило однією з найважливіших причин широкого розповсюдження гетерогенного каталізу.

2.5.3 ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ НА ТВЕРДИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

У гетерогенному каталізі реакція прискорюється внаслідок перебігу новим реакційним шляхом, який вимагає меншої енергії активації. Зміна реакційного шляху відбувається завдяки проміжній хімічній взаємодії реагуючих речовин з каталізатором, які виникають на поверхні каталізатору, не утворюють окремих фаз і не виявляються хімічним аналізом. Ці проміжні сполуки мають меншу енергію хімічного зв'язку ніж молекули в об'ємі, що зумовлює малу міцність цих сполук.

Каталізаторами в гетерогенному процесі зазвичай служать метали та їх оксиди, які добре проводять електричний струм: Cu, Ag, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pt, Pd. Усі ці метали є перехідними елементами з незавершеною d-оболонкою, особливо активними каталізаторами є метали, які мають неспарені електрони на зовнішніх s- і d орбіталях.

Процес каталізу газоподібних реагентів на твердих каталізаторах складається з наступних стадій:

1. підведення (дифузія) реагуючих речовин з газової фази до поверхні каталізатора;
2. дифузія реагентів у порах каталізатора;
3. утворення проміжних (активованих) комплексів «реагенти-каталізатор»;
4. утворення проміжних комплексів «продукти-каталізатор»;
5. дифузія продуктів із пор каталізатора до його поверхні;
6. відведення продуктів реакції з поверхні каталізатора у об'єм газової фази.

Якщо лімітуючими стадіями процесу є 1, 6 – процес відбувається у зовнішньодифузійній області і найефективнішим засобом його прискорення є перемішування.

Якщо лімітуючими стадіями процесу є 2, 5 – процес відбувається у внутрішньодифузійній області і найефективнішим засобом його

прискорення є зменшення розміру зерен і збільшення пор каталізатора. 3, 4 стадії процесу мають хімічний характер і прискорюються підвищенням температури.

Підвищення концентрації реагуючих речовин та тиску прискорює усі стадії каталітичного процесу.

2.5.4 ВИМОГИ ДО ПРОМИСЛОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

З історії розвитку хімічної технології відомо, що раніше дослідникам доводилося випробовувати тисячі хімічних речовин, перш ніж вибрати одну, яка дійсно володіє достатньо сильною каталітичною дією на певну реакцію. Найяскравішим прикладом такого емпіричного, "сліпого" підбору можуть служити пошуки каталізатора для синтезу аміаку, коли було випробувано понад дві тисячі хімічних елементів і сполук, доки, нарешті, потрібний каталізатор було знайдено. Ним виявилось спеціально оброблене залізо з додатками оксидів калію й алюмінію. Сучасний стан науки і технології каталізу дає змогу здійснювати спрямований вибір каталізатора для кожного конкретного хімічного процесу, який ґрунтується на загальних закономірностях каталітичних процесів і властивостях каталізаторів. Наприклад, для процесів окиснення, відновлення, гідрування, дегідрування та інших, каталізаторами служать метали та їх сполуки (провідники і напівпровідники), які добре проводять електричний струм, тобто забезпечують електронний обмін між реагентами і каталізатором. Як вже зазначалося вище, це - платина, паладій, нікель, залізо, кобальт, оксиди нікелю (II), мангану (IV), хрому (VI), ванадію (V), цинку оксид і цинку сульфід тощо.

Отже, існуючі теорії каталізу дають змогу передбачати каталітичну дію різних сполук. Вибраний на підставі теоретичних засад каталізатор

обов'язково перевіряється експериментально. Якщо каталізатор для заданого процесу підібраний, то перш ніж рекомендувати його для впровадження, потрібно з'ясувати, чи відповідає цей каталізатор певним вимогам, які висуваються до нього промисловістю.

Промислові каталізатори повинні володіти:

1. Достатньо високою активністю щодо реакції.
2. Мінімальною тривалістю контактування.
3. Низькою температурою запалювання.
4. Стійкістю до дії контактних отрут.
5. Високою селективністю.
6. Великою питомою поверхнею.
7. Належними фізичними властивостями (високою механічною міцністю, термостійкістю, теплопровідністю).
8. Доступністю і дешевизною.

Активність A визначається як співвідношення констант швидкості реакцій з каталізатором і без каталізатора [5]:

$$A = \frac{k_K}{k} = \frac{e^{-(E_K / RT)}}{e^{-(E / RT)}} = e^{\Delta E / RT}, \quad (2.32)$$

де $\Delta E = E - E_K$ - зниження енергії активації каталітичної реакції порівняно з некаталітичною.

Час контактування визначається за відношенням [5]:

$$\tau = \frac{V_g}{V_{г.с}}, \quad (2.33)$$

де V_g - вільний об'єм каталізатора, м³; $V_{г.с}$ - об'єм газової суміші, яка проходить через каталізатор, м³/с.

Оскільки величину V_{ϕ} практично визначити важко, то найчастіше користуються фіктивним часом контактування τ_{ϕ} [5]:

$$\tau_{\phi} = \frac{V_{кат}}{V_{г.с}}, \quad (2.34)$$

де $V_{кат}$ – загальний об'єм каталізатора, м³.

Чим активніший каталізатор, тим менший час контактування потрібний для досягнення заданого ступеня перетворення $x_{зад}$, що ілюструє рис. 2.7.

Температурою запалювання називається та мінімальна температура реакційної суміші, за якої процес на твердому каталізаторі відбувається з достатньою для промислових умов швидкістю. Чим активніший каталізатор, тим нижча його температура запалювання. Для

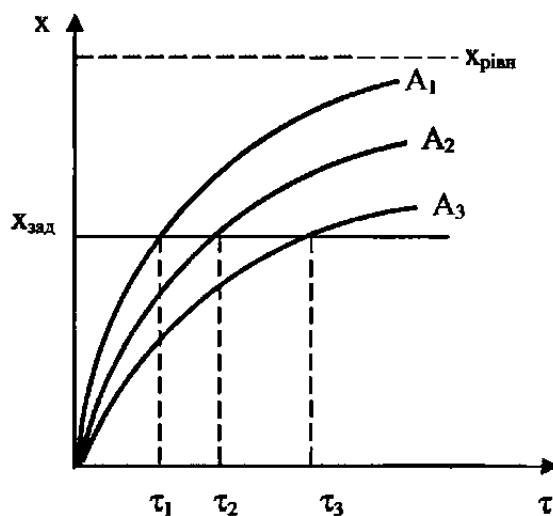


Рисунок 2.7 – Залежність ступеня перетворення x від часу контактування τ для каталізаторів з різною активністю A : $A_1 > A_2 > A_3$; $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$; $x_{рівн}$ і $x_{зад}$ – відповідно рівноважний і заданий ступінь перетворення [5]

технології важливо, щоб ця температура була якомога нижчою, оскільки при цьому знижуються енергетичні витрати на попереднє нагрівання

реакційної суміші і здійснення каталізу, полегшуються умови роботи реакторів та спрощується їх конструкція. Окрім того, для оборотних екзотермічних реакцій перебіг каталізу за нижчої температури є термодинамічно вигідним, оскільки при цьому рівновага зміщується у бік кінцевих продуктів. Тому з декількох можливих каталізаторів переважно вибирають той, який володіє нижчою температурою запалювання. Наприклад, для прискорення окиснення SO_2 до SO_3 у виробництві сульфатної кислоти можуть використовуватися каталізатори на базі заліза (III) оксиду або ванадію (V) оксиду. Незважаючи на те, що перший з них є значно дешевший і доступніший, у промисловості застосовується ванадієвий каталізатор саме через те, що він має нижчу температуру запалювання порівняно із залізним.

Отруєння каталізатора - це часткова або повна втрата активності внаслідок дії особливих речовин, що звуться каталітичними отрутами і містяться у вигляді домішок у початковій реакційній суміші. Втрата активності відбувається внаслідок, як правило, хімічної взаємодії отрути з каталізатором з утворенням каталітично неактивної сполуки або ж адсорбції отрути на активних центрах каталізатора, що призводить до їх блокування.

Отруєння може бути оборотним і необоротним.

При оборотному отруєнні втрата активності каталізатора спостерігається лише за умови наявності отрут у суміші, що подається на каталіз. При надходженні чистої суміші каталітично неактивні сполуки отрути з каталізатором розкладаються або ж відбувається десорбція отрути з активних центрів каталізатора, внаслідок чого каталізатор відновлює свою активність. Часто блокування каталізаторів відбувається через відкладання вуглецевих сполук на їх поверхні при здійсненні різноманітних органічних реакцій, зокрема, крекінгу. Таке блокування зазвичай є оборотним і усувається за підвищених

температур, оскільки в цих умовах вуглецеві сполуки вигоряють і каталізатор регенерується.

Необоротне отруєння є сталим; активність каталізатора не відновлюється ні за яких умов. Тому необоротно отруєний каталізатор повністю замінюють новим.

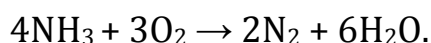
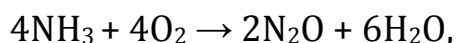
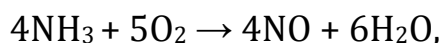
Наприклад, отрутами для платинового каталізатора є сірководень та інші сульфідні сполуки, іони Cu^{2+} , Fe^{2+} та інші. Для ванадієвого каталізатора отрутами є сполуки Арсену. Для запобігання отруєнню реакційна суміш повинна попередньо очищуватись від каталітичних отрут.

Селективний (вибірковий) каталіз - це каталіз, в якому з декількох можливих реакцій прискорюється лише одна - цільова. Селективність каталізатора $S_{кат}$ визначається за такою самою формулою, як і селективність усього хімічного виробництва [5]:

$$S_{кат} = \frac{G_{ц}}{G_{ц} + G_{поб}}, \quad (2.35)$$

де $G_{ц}$ - кількість (маса) початкового реагенту, який перетворився в цільовий продукт; $G_{поб}$ - кількість (маса) початкового реагенту, який перетворився в побічні продукти.

Прикладом вибіркової дії за умов можливості перебігу декількох паралельних реакцій може служити платиновий каталізатор, який використовують в каталітичному окисненні аміаку. У цьому випадку можливі три паралельні реакції з утворенням сполук азоту з різним ступенем окиснення: NO , N_2O і N_2 [5]:



Дві останні реакції термодинамічно ймовірніші (особливо остання), однак в присутності платиного каталізатора перша відбувається на 98...99 %, що достатньо яскраво свідчить про високу селективність цього каталізатора.

Механічна міцність – міра неруйнування під навантаженням, стійкість до стирання під впливом газової ерозії, відсутність або малий ступінь виносу каталізатора з реакційного середовища.

Продуктивність – кількість продукції, що отримується з одиниці поверхні каталізатору.

Чим вища **питома поверхня каталізатора** (тобто поверхня одиниці його маси або об'єму), тим вища продуктивність цього каталізатора, тобто тим більше продукту утворюється за однаковий час в розрахунку на одиницю маси або об'єму каталізатора, завантаженого в реактор. Питома поверхня багатьох промислових каталізаторів становить 100...200 м²/г і більше. Це забезпечує продуктивність каталізатора за цільовим продуктом не нижче як 20 кг/(м³·год). Для того, щоб у каталізаторів була велика питома поверхня, їх доводиться виготовляти у вигляді дрібнодисперсних порошків або гранул з високопористою структурою.

2.5.5 СКЛАД ТА ВИГОТОВЛЕННЯ ТВЕРДИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Промислові тверді каталізатори переважно є не індивідуальними речовинами, а складною сумішшю, яку називають контактною масою. У ній одні речовини є власне каталізаторами, інші - носіями, треті - служать активаторами (промоторами).

Носії - це термостійкі, інертні пористі речовини, які володіють великою поверхнею і на які осадженням або іншими способами наносять каталізатор. Застосування носіїв покращує властивості каталізаторів,

збільшує площу контакту між реагентами й катализатором і значно знижує їх вартість. Як носії застосовують пемзу, азбест, цеоліти, силікагель тощо.

Активатори (промотори) - речовини, що підвищують активність власне катализатора: наприклад, це - оксиди лужних металів і Al_2O_3 для залізного катализатора в синтезі аміаку або оксиди лужних металів, CaO для ванадієвого катализатора в процесі окиснення SO_2 . Механізм дії активатора може бути різним: він може утворювати з катализатором активніші хімічні сполуки, може змінювати електрофізичні властивості поверхні катализатора або ж розвивати і стабілізувати його поверхню. У останньому випадку активатори називаються структурними.

Для виготовлення промислових твердих катализаторів найчастіше використовують такі способи:

- 1) осадження гідроксидів або карбонатів з розчинів їх солей на носій або без нього з наступним формуванням і прожарюванням контактної маси;
- 2) сумісне пресування всіх компонентів: катализатора, активатора і носія з в'язучою речовиною;
- 3) сплавлення декількох речовин з наступним вилугуванням одного з компонентів або відновленням металів (скелетні катализатори);
- 4) просочування пористого носія розчином, в якому міститься катализатор і активатор з наступним прожарюванням маси.

Катализатори зазвичай виготовляють у вигляді зерен, таблеток, гранул. Іноді катализатори застосовують у вигляді тоненьких сіток, виготовлених з металів або їх сплавів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Наведіть класифікацію хіміко-технологічних процесів.
2. Надайте визначення та математичний вираз поняттю витратний коефіцієнт за сировиною.
3. Сформулюйте та дайте математичний вираз поняттю витратний коефіцієнт за енергією.
4. Надайте визначення та математичний вираз поняттю вихід продукту.
5. Сформулюйте та дайте математичний вираз поняттю ступінь перетворення.
6. Хімічна рівновага в хіміко-технологічних процесах. Дайте визначення швидкості прямої реакції.
7. Який вплив мають концентрації речовин на зміщення хімічної рівноваги?
8. Хімічна рівновага в хіміко-технологічному процесі. Сформулюйте визначення поняттю "швидкість зворотної реакції".
9. Вкажіть та наведіть приклади впливу загального тиску в системі на зміщення хімічної рівноваги.
10. Надайте визначення та математичний вираз поняттю "константа швидкості".
11. Поясніть, чим зумовлений вплив температури на зміщення хімічної рівноваги.
12. Вкажіть основні стадії гомогенних хіміко-технологічних процесів.
13. Охарактеризуйте вплив температури на швидкість гомогенних реакцій.
14. Наведіть області перебігу хіміко-технологічних процесів та методику їх визначення.

15. Вкажіть основні стадії гетерогенних хіміко-технологічних процесів.
16. Що таке перехідний стан в хімічній взаємодії?
17. Наведіть енергетичну діаграму для екзотермічних реакцій.
18. Надайте математичний вираз рівняння Арреніуса.
19. Поясніть поняття енергії активації.
20. Сформулюйте та дайте математичний вираз кінетичному рівнянню швидкості гетерогенних процесів.
21. Визначте шляхи збільшення поверхні контакту мас.
22. Наведіть основні вимоги до промислових каталізаторів.
23. Сформулюйте поняття каталіз та каталізатор.
24. Опишіть основні типи каталізу.
25. З яких основних стадій складається процес каталізу газоподібних реагентів на твердих каталізаторах?

РОЗДІЛ 3 СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ХІМІЧНОЇ ГАЛУЗІ ТА СИРОВИННОЇ БАЗИ УКРАЇНИ

3.1 КЛАСИФІКАЦІЯ І ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ

Незважаючи на величезну різноманітність видів сировини, її можна розділити за певними ознаками: **походженням, запасами, хімічним складом, агрегатним станом, генезисом** [5].

За походженням сировину поділяють на **мінеральну, рослинну і тваринну, повітря та воду**. Стисло охарактеризуємо кожен із видів сировини.

Мінеральна сировина - це корисні копалини, які видобувають із земних надр. У свою чергу, мінеральна сировина поділяється **на рудну, нерудну, горючу**.

Рудна мінеральна сировина - це гірські породи, з яких економічно вигідно одержувати метали та деякі неметали у технічно чистому вигляді. Металовмісна мінеральна сировина складається з природних мінералів (переважно це оксиди та сульфідні метали (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuS , FeCuS_2 та багато інших або самородні чисті метали (Au)) та супутньої (пустої) породи (SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). До складу деяких руд входять сполуки декількох металів. Такі руди називають поліметалічними, наприклад: мідно-нікелеві ($\text{CuS} - \text{NiS} - \text{FeS}$), свинцево-цинкові ($\text{PbS} - \text{ZnS}$), свинцево-молібденові, вольфрам-молібденові тощо. До рудної мінеральної сировини належать також деякі такі її види, які як головний компонент містять неметал. Наприклад, сірчана руда, що складається з вільної сірки та пустої породи.

Нерудна мінеральна сировина — це гірські породи, які використовуються для виробництва хімічних, будівельних та інших неметалевих матеріалів. Вона є дуже різноманітною за хімічним складом і може застосовуватись як у первісному вигляді (силікати (пісок, глини), азбест, слюда тощо), або зазнавати хімічних перетворень з одержанням відповідних продуктів (з фосфоритів ($\text{Ca}_3(\text{PO})_4$) - одержують фосфатну кислоту, з алюмосилікатів ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) - алюміній, з карбонатів (CaCO_3) - вапно).

Мінеральна горюча сировина (викопна) - це буре та кам'яне вугілля, сланці, нафта, природний газ, утворені переважно органічними речовинами, і які використовуються як джерело енергії (як енергетичне або технологічне паливо) або сировина у хімічній промисловості (переважно в органічному синтезі та металургії).

Рослинна і тваринна сировина поділяється на **харчову і технічну**. До харчової належать продукти сільського господарства - пшениця, соняшник, картопля, цукровий буряк, масла, жири, молоко, з яких отримують маргарин, крохмаль, цукор тощо. **З технічної сировини** отримують продукти побутового та технічного призначення: з деревини - папір, целюлозу, спирти; з бавовнику - целюлозу, вибухові речовини; з рослинних олій та тваринних жирів - мила, лакофарбові матеріали; з кукурудзи, соняшникової, рисової та бавовникової луски - кормовий білок, фурфурол, ксиліт, сорбенти; з крові - високоефективні сорбенти; з китового жиру - парфумерію.

Повітря та вода є найдешевшими, найпоширенішими та найдоступнішими видами сировини та реагентів. Повітря є потужним джерелом азоту, кисню, аргону. Практично без попередньої підготовки воно використовується у паливній енергетиці, у виробництві нітратної та сульфатної кислот. Вода як сировина та розчинник застосовується у

виробництві мінеральних та органічних кислот, гідрометалургії та у багатьох інших технологічних процесах.

Склад повітря містить головним чином азот і кисень. Кисень, вміст якого в атмосфері досягає 21 %, відіграє виключно важливу роль у розвитку біологічних процесів на Землі. Він входить до складу багатьох органічних сполук та є рушійною силою окисних процесів, що лежать в основі розвитку живого світу планети. Під дією кисню здійснюються процеси в організмі людини. Велике значення має кисень у технологічних процесах, у синтезі хімічних речовин, спалюванні органічного палива. Із врахуванням інших галузей промисловості із земної атмосфери вилучається не менш як 100 млрд. м³ повітря. Основним джерелом відтворення кисню є океан.

Азот, вміст якого в атмосфері Землі становить майже 78 %, є хімічно малоактивним елементом. Його роль в органічних та біологічних процесах, що відбуваються на нашій планеті, визначена ще недостатньо. Азот входить до складу білків та амінокислот і бере участь у синтезі білкових речовин.

Вміст кисню та азоту в атмосфері практично не змінюється протягом багатьох сторіч. Найважливішими газами, вміст яких у атмосфері змінюється як внаслідок природних процесів, так і в результаті виробничої діяльності людини, є водяна пара, оксид вуглецю (IV), озон та ін (табл. 3.1).

Водяна пара зосереджується у приземному шарі атмосфери висотою до 10 км, на висоті 25 км виникають так звані перламутрові хмари, а на висоті 80 км- сріблясті.

3.1.1 ГІДРОСФЕРА ЯК СИРОВИННА БАЗА ДЛЯ ПРИКЛАДНОЇ ХІМІЇ

Гідросфера є найважливішим елементом біосфери та відіграє вирішальну роль у багатьох процесах, що перебігають у природі і

забезпечують життя людини. Об'єм гідросфери 1389 млн.км³. Вона займає приблизно 3/4 поверхні землі - 449,53 млн.км³. Із загальної кількості води 1350 млн.км³ або понад 97,2 % припадає на океанську воду.

Таблиця 3.1. – Склад повітря

компоненти	вміст	
	% (мас)	% (об)
Азот	75,52	78,09
Кисень	23,15	20,94
Аргон	1,28	0,93
Оксид вуглецю (II)	0,046	0,033
Неон	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Гелій	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Криптон	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ксенон	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Оксид азоту (II)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Водень	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Метан	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Оксид азоту (IV)	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Озон	$10^{-6} - 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Оксид сірки (IV)	-	$2 \cdot 10^{-6}$
Оксид вуглецю (IV)	-	$1 \cdot 10^{-5}$
Аміак	-	$1 \cdot 10^{-6}$

У 1 дм³ прісної води, як правило міститься близько 1 г мінеральних солей. У морській воді їх значно більше. У Балтійському морі - 5 г/дм³, Чорному морі – 18 г/дм³, у океані 35 г/дм³. Річкові води бувають мало мінералізованими – до 200 мг/дм³, середньо мінералізованими 200...500 мг/дм³ та підвищеної мінералізації до 1000 мг/дм³. На рівні із солями вода містить деяку кількість природних органічних сполук - гумус, тверді залишки, домішки біологічного характеру (мікроорганізми, водорості та ін.)

Присутність у воді кисню забезпечує життєдіяльність її флори та фауни. Вміст розчинного у воді кисню залежить від її температури та реакцій, що відбуваються у водному середовищі: фотосинтез приводить до збільшення вмісту кисню, окиснення органічних сполук у результаті аеробних процесів знижує вміст кисню у воді.

Запаси води на Землі величезні. Проте людство у першу чергу потребує прісної води, запаси якої становлять близько 2 % відносно до солоної води океану.

Значна кількість води, приблизно $(10...11) \cdot 10^3 \text{ км}^3$, є складовою живих організмів, що мешкають на Землі. Кругообіг води на землі та атмосфері зв'язує разом всі частини гідросфери: океани, моря, річки, підземні води, ґрунтову та атмосферну вологу. Річний стік всіх річок світу з участю нестійкого паводкового стоку становить приблизно 37 тис. км^3 (табл. 3.2). І це являє собою ресурси, придатні для ефективного використання при сучасному рівні техніки. Проте ці ресурси розподіляються на планеті дуже нерівномірно, внаслідок чого багато регіонів світу не мають власної води для життя. На привозній воді живе Алжир, ряд міст Греції, Голландії та ін.

Таблиця 3.2 – Річний стік річок різних районів Земної кулі

Частина суші	Об'єм, $\text{км}^3/\text{рік}$
Європа	2900
Азія	12900
Африка	5400
Австралія	1600
Південна Америка	7500
Північна Америка	4700
Гренландія	2100
Антарктида	-
Разом	37100

Загальні витрати води на побутові потреби у сучасних містах становлять близько 500 дм^3 на людину за добу, з них лише $2,5...3 \text{ дм}^3$

використовується для пиття та приготування їжі. Важко навести достовірні дані щодо промислових витрат води, оскільки вони безперервно зростають у зв'язку з розвитком промисловості виробництва. Витрати води на охолодження конденсаторів ТЕС становлять 120 кг/(кВт/год).

Застосування АЕС викликає збільшення цих витрат до 220кг/(кВт/год). При сучасних темпах розвитку енергетики витрати води тільки електростанціями мають надалі збільшуватись з 250 до 4500 км³/рік. Сумарні світові витрати води на технологічні потреби незабаром збільшаться 3000 км³/рік, на зрошення - до 1500...4500 км³/рік. Стан із водопостачанням погіршується через скидання у водойми неочищених або недостатньо очищених вод промисловими підприємствами, комунальними господарствами та агропромом (залишки добрив та отрутохімікатів). Одним із наслідків скидання недостатньо очищених стічних вод є кольорові води у водоймах, різке зменшення вмісту у воді кисню та порушення біологічного режиму. Цьому також сприяє так зване теплове забруднення, що виникає внаслідок скидання значної кількості більшою або меншою мірою нагрітої води.

Нестача прісної води викликає необхідність створення штучних опріснювальних установок. Їх широке впровадження гальмується головним чином нестачею дешевої енергії, необхідної для опріснення води.

3.1.2 ЛІТОСФЕРА ЯК СИРОВИННА БАЗА ДЛЯ ПРИКЛАДНОЇ ХІМІЇ

Літосфера - великий покрив Землі товщиною 30...40 км. Верхню частину літосфери складає ґрунт, що утворився під впливом живих та мертвих організмів і де проходять фізичні, хімічні та біологічні процеси.

У літосфері зосереджені основні корисні копалини, без яких неможливе існування сучасного суспільства: вугілля, нафта, газ, різні

рудні та нерудні копалини. Вміст елементів у літосфері характеризується такими даними, %: кисень - 49,19; силіцій - 26,80; амоній - 7,45; залізо - 4,20; кальцій - 3,36; натрій - 2,60; калій - 2,40; магній - 1,93.

Особливо велике значення має ефективне, економне використання геологічних природних палив, у першу чергу, нафти, газу та вугілля, руд металів, хімічної природної сировини. Геологічні природні ресурси нашої планети дуже великі. Проте необхідно мати на увазі, що, по-перше, ці ресурси є практично невідновлюваними, по-друге, видобуток їх зростає високими темпами.

При сучасному рівні споживання органічного палива вистачить на 200...300 років.

Більш близький дефіцит можна передбачити й на інші види сировини. Наприклад, за даними ряду авторів, запаси срібла виснажаться в межах найближчих 13...40 років, свинцю – 20...60 років.

У зв'язку з цим, велике значення має заощадливе видобування природних ресурсів та, що особливо важливо, комплексне використання ресурсів, при якому знаходять застосування всі корисні речовини, які містяться у даному виді сировини.

Так, певних результатів досягнуто при переробці мідної сировини, у якій міститься 25 цінних елементів, з них видобувають 21 елемент. При розробці родовищ корисних копалин великі об'єми порід направляються у відвали, що займають значні площі. А між тим, відвали гірничих виробництв - цінна сировина для виробництва ряду будівельних матеріалів (щебінь, пісок, глина тощо).

Слід визначити два фактори, що призводять до скорочення корисних господарських площ. З одного боку, все більше земель, що мають сільськогосподарське призначення, відводять під населені пункти, промислові підприємства, транспортні комунікації, під відвали

порід і т.д. З іншого боку, продовжують впливати й природні фактори, у першу чергу, ерозія ґрунтів. Водна ерозія викликає розмивання та змивання ґрунту, утворення ярів; вітрова - розвіювання та здування родючого верхнього шару. Щороку через ерозію із сільськогосподарського обороту випадають великі площі орної землі. Все це змушує вживати серйозних засобів зі збереження сільськогосподарських угідь.

За запасами сировину поділяють на:

- **невідтворювану** (руди, мінерали, горючі копалини, утворення яких у природних умовах є дуже тривалим геохімічним процесом, причому швидкість їх утворення є на багато порядків меншою, ніж видобуток і використання);
- **відтворювану** (вода, повітря, рослинна і тваринна сировина).

За агрегатним станом сировину поділяють на:

- **тверду** (мінеральні руди, карбонати, вугілля, сланці);
- **рідку** (нафта, вода, розсоли);
- **газоподібну** (повітря, природний газ).

За хімічним складом сировину класифікують наступним чином:

- **неорганічна** (руди, мінерали, повітря, вода);
- **органічна** (нафта, вугілля, природний і технологічний гази).

Крім того, сировину можна класифікувати за генезисом (утворенням) на:

- **первинну** (природну), яка утворюється унаслідок природних процесів, у тому числі біохімічних (мінеральна, рослинна та тваринна, горючі копалини, вода, повітря);
- **штучну**, яку одержують обробленням первинної (природної) сировини. Наприклад, гас як сировина для синтезу вінілхлориду є продуктом перероблення нафти як первинної сировини;

- **вторинну**, вона утворюється як відходи в процесах перероблення первинної (природної) та штучної сировини у цільові продукти, або є у вигляді продуктів споживання та засобів виробництва, які втратили споживчу вартість чи функціональне призначення. До них належать відходи побутові (використані речі з полімерних матеріалів, макулатура) та промислові (металева стружка), а також технічно застарілі чи невідновлювані станки, прилади, транспортні засоби тощо.

3.1.3 ПРИНЦИПИ ЗБАГАЧЕННЯ (КОНЦЕНТРУВАННЯ) ТА РОЗДІЛЕННЯ СИРОВИНИ

Природна сировина є зазвичай багатокомпонентною сумішшю, що, крім корисної речовини, з якої власне отримують продукт, містить додаткові компоненти та різноманітні домішки. Чим вищий вміст додаткових компонентів і домішок, а отже, менша концентрація корисного компонента у сировині, тим більші транспортні витрати (бо разом з основним компонентом від місця видобування до переробного підприємства перевозиться пуста порода). Зростає також витрата енергії на переміщення сировини за технологічною схемою, її нагрівання, перемішування. Низька концентрація корисного компонента в сировині призводить до зменшення швидкості хіміко-технологічних процесів, ступеня вилучення чи перетворення основного компонента, зумовлює перевитрати реагентів і матеріалів, потребує використання основного (реактори) й допоміжного (транспортери, ємності з мішалками, насоси) обладнання із значно більшими робочими об'ємами та потужностями. Окрім того, інертні компоненти і домішки, що містяться у сировині, можуть забруднювати отриманий продукт, а це вимагатиме додаткових витрат на його очищення. Усе це разом може різко погіршити техніко-економічні показники виробництва порівняно з таким, де використовують висококонцентровану сировину або чисті реагенти.

Додаткові компоненти та домішки можуть бути інертними (нейтральними) або активними (реакційно здатними). Інертні домішки зменшують концентрацію цінного компонента, зменшують швидкість фізико-хімічних процесів, але в хімічних процесах участі не беруть, тобто побічні продукти у цьому випадку не утворюються. Наприклад, у повітрі, кисень якого служить реагентом для окиснення SO_2 до SO_3 у виробництві сульфатної кислоти, азот, аргон, вуглекислий газ є інертними компонентами, які на хімізм процесу не впливають.

Активні компоненти різко погіршують якість сировини та перебіг технологічного процесу її перероблення у продукт через те, що відбуваються побічні (небажані) реакції. Іноколи вони навіть унеможливають використання сировини без її попереднього підготовлення або очищення: природний газ, який містить сірководень, не можна використовувати як паливо в побуті, бо утворюється SO_2 , що забруднює довкілля; сірковмісні сполуки як компоненти нафти призводять до інтенсивної корозії обладнання та отруєння каталізаторів у процесах її перероблення.

Отже, більшість видів сировини, особливо природної, перед переробленням необхідно очищувати від домішок, тобто концентрувати за основним (цінним) компонентом. Такі процеси називають збагаченням. Збагачення - це сукупність фізичних, фізико-хімічних, хімічних і біохімічних методів оброблення сировини з метою вилучення домішок і одержання її концентрату з якомога вищим вмістом основного компонента

Збагачення сировини, зокрема, корисних копалин (руд, вугілля) є зазвичай складними багатостадійними і доволі вартісними процесами, але їх застосування дає змогу значно інтенсифікувати технологічні процеси перероблення збагаченої сировини у продукти, або істотно зменшити забруднення довкілля.

Сировина часто містить декілька корисних компонентів, У цьому випадку її розділяють на компоненти не тільки з метою вилучення домішок, але й для розділення цінних компонентів, які знаходяться разом у багатокomпонентній сировині. При цьому техніко-економічна ефективність виробництва різко зростає, бо є змога одержати ширшу номенклатуру продукції внаслідок комплексного перероблення одного виду сировини.

Розділення чи збагачення сировини здійснюють найрізноманітнішими методами й процесами, які базуються на різних властивостях компонентів сировини. Залежно від суті процесів, на яких ґрунтуються методи збагачення й розділення, їх можна поділити на чотири групи: **фізичні, фізико-хімічні, хімічні, біохімічні** [5].

У **фізичних** методах розділення відбувається лише внаслідок перебігу фізичних процесів під дією фізичних чинників, які не призводять до хімічних перетворень. Методи цієї групи базуються на різниці фізичних показників або властивостей (характеристиках) окремих компонентів сировини (густини, твердості, магнітної сприйнятливості, електропровідності тощо).

Фізико-хімічні методи полягають у розділенні суміші на компоненти внаслідок зміни її хімічного складу, яка відбувається під впливом фізичних факторів (температури, електромагнітних випромінювань тощо).

Хімічні методи базуються на зміні хімічного складу суміші внаслідок хімічних перетворень під дією спеціально введених у систему реагентів. Ці методи поділяють на необоротні та оборотні.

Біохімічні методи ґрунтуються на застосуванні в технологіях збагачення мікроорганізмів, які використовують цінний компонент або, рідше, домішки як поживну речовину.

Дуже часто процеси збагачення чи розділення сировини здійснюють як типові хіміко-технологічні процеси.

3.2 ВОДА У ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ

Вода завдяки своїм унікальним властивостям використовується практично у всіх хімічних технологіях, а також в енергетичній, металургійній, харчовій та багатьох інших галузях промисловості. Вона застосовується як сировина (електрохімічне одержання водню та кисню), реагент (у виробництвах азото-водневої суміші, лугів, спиртів, сульфатної, нітратної та інших кислот), розчинник (солей, лугів, кислот, органічних речовин), транспортуючий агент (гідротранспортування твердої подрібненої сировини), теплоносій (підведення теплоти в реактор чи її відведення з апарата), робоче тіло (у гідравлічних бурових установках, водяна пара в турбінах генераторів теплових і атомних електростанцій).

Виробництво кожного конкретного продукту потребує певних витрат води, які залежно від типу виробництва можуть коливатись у дуже широких межах. Наприклад, для виплавлення 1 т сталі необхідно 150 м³ води, виробництва такої самої кількості паперу - 200...250 м³, синтетичного каучуку - 3600 м³, нікелю - 4000 м³, капронового волокна - 5600 м³, а для одержання 1 т алюмінію - аж 15000 м³. Очевидно, що використання в таких виробництвах лише свіжої води є економічно невигідним. Крім того, скидання таких значних обсягів використаної води у природні водойми потребувало б величезних очисних споруд, а скидання неочищених стоків призводило б до різкого погіршення якості природних вод. Варто зазначити, що сьогодні в Україні відчувається дефіцит прісних вод, а якість наявних

часто не відповідає нормативним показникам. Більш того, навіть підземні прісні води, які завжди належали до стратегічних запасів, все частіше забруднюються промисловими, сільськогосподарськими та побутовими стоками, які проникають через ґрунти та породи. Тому з метою економії води на підприємствах зазвичай застосовують оборотну воду, тобто таку, що вже використовувалась у технологічному процесі: її після необхідного кондиціювання знову повертають у виробничий цикл. Однак повністю зациклити потоки води у виробництві неможливо, бо існують технологічні втрати – внаслідок випаровування води, із вологими шламами тощо. Джерелом промислового водопостачання є природні води.

Кожному відомо, що чиста вода — безбарвна рідина без смаку і запаху, яка замерзає при температурі $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, а закипає при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (за тиску 760 мм рт.ст.). Вода має густину $1,00\text{ г/см}^3$ (при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$), незначну теплопровідність, майже не проводить електричний струм [7].

Молекула води містить ковалентні полярні зв'язки O–H, має кутову форму і є полярною.

Електростатичну взаємодію між молекулами за участю атомів водню називають **водневим зв'язком**.

3.2.1 ВИДИ І ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНИХ ВОД

За походженням природні води діляться на **атмосферні, поверхневі і підземні**.

Серед усіх видів природних вод на Землі найбільше значення для промисловості, зокрема, нашої країни, мають поверхневі та підземні води. Атмосферні води використовуються значно рідше (табл. 3.3).

Поверхневі води - це води річкових, озерних і морських водойм. Їх якісний та кількісний склад (розчинені солі, гази та органічні сполуки, дисперсні частинки тощо) дуже відрізняються. **Річкові води** характеризуються найбільшим вмістом розчинених газів, значною

кількістю дисперсних частинок, порівняно малими концентраціями органічних речовин. **Озерні води** схожі на річкові за солевмістом, але дисперсних частинок у них зазвичай менше, а органічних сполук - більше. Найбільші концентрації розчинених речовин (за винятком газів) серед зазначених видів вод притаманні морським водам.

Таблиця 3.3 – Класифікація води за хімічним складом

характеристика	карбонати	гідрокарбонати	сульфати	хлориди
Гідрокарбонатні	NaCO ₃ MgCO ₃ CaCO ₃	Mg(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄	NaCl
Сульфатні	–	Mg(HCO ₃) ₂ Ca(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄ MgSO ₄ CaSO ₄	–
Сульфатно-натрієві		Mg(HCO ₃) ₂ Ca(HCO ₃) ₂	MgCl ₂ MgSO ₄ CaSO ₄	NaCl
Сульфатно-магнієві	–			
Хлоридні	–	Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	NaCl, MgCl ₂ CaCl ₂

На території України протікає 22,5 тис. річок завдовжки понад 4 км, зокрема 117 річок завдовжки 100 км і більше. Загальна протяжність цих річок становить 17 тис. км.

Найбільші річки країни — Дніпро, Дністер, Сіверський Донець, Південний Буг — течуть на південь до Чорного моря. До великих річок належать також Західний Буг, який тече на північний захід у напрямі до Польщі та Балтійського моря; Тиса — притока Дунаю, яка тече у напрямі до Угорщини, та Прут — друга за величиною притока Дунаю, яка утворює за межами України кордон між Молдовою і Румунією. Найбільша притока Дунаю — Кілія, яка формує дельту Дунаю і є кордоном між Україною та Румунією. Крім зазначених великих річок, до водних ресурсів нашої країни належить понад 63 тис. малих річок.

3.2.2 САНІТАРНО-ТОКСИКОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ХІМІЧНИХ ДОМІШОК ВОДИ

Алюміній. У разі порушення видільної функції нирок у результаті різних захворювань алюміній може накопичуватися в печінці та життєво важливих ділянках головного мозку. В останньому випадку виникають тяжкі розлади функції центральної нервової системи. Вміст алюмінію в питній воді переважно зумовлюється надходженням його із коагулянтів, які використовують у водопідготовці, та наявністю його у поверхневих водах.

Барій. У природних водах вміст барію становить 0,001...0,01 мг/дм³, інколи — 0,1 мг/дм³. Здебільшого він потрапляє до джерел водопостачання зі стічними водами металургійної, машинобудівної і фармацевтичної промисловості та з водами виробництва паперу. Розчинні сполуки барію (хлорид і нітрат) добре всмоктуються і здатні до кумуляції (накопичення). Барій — високотоксична речовина, яка навіть у невеликих дозах може спричинити токсичний, ембріотоксичний чи мутагенний ефекти. При надходженні до організму він може кумулюватися в кістковій тканині, що небезпечно для здоров'я. У разі надходження до організму у вигляді хлориду летальна доза для дорослих становить 550...600 мг [7].

Берилій є досить токсичною і кумулятивною клітинною отрутою. Проникаючи в усі органи, клітини й органели та пошкоджуючи клітинні мембрани, він здатний спричинити широкий спектр віддалених ефектів несприятливої дії. Підвищені концентрації можуть спостерігатися в підземних і поверхневих водах у результаті надходження забруднених берилієм стічних промислових вод (авіаційна і космічна промисловість).

Бор. При надходженні в організм людини високих концентрацій бору з питною водою спостерігаються значні розлади функцій статеві

системи в чоловіків і жінок та виражений ембріотоксичний ефект. Бор добре всмоктується в травному каналі, але поступово виводиться. У високих концентраціях він міститься в дуже мінералізованих підземних і морських водах.

Молібден. Надлишок молібдену в організмі людини зумовлює порушення обміну речовин, які виявляються в поліартралгіях і артрозах. Вміст молібдену в підземних і поверхневих водах досягає тисячних і сотих часток міліграма в 1 дм³. В районах промислового добування молібдену та в забруднених промисловими стічними водами поверхневих водоймах концентрація його може досягати 1 мг/дм³.

Арсен. Неорганічний арсен токсичніший, ніж органічний, а неорганічні сполуки Арсену (III) небезпечніші, ніж сполуки Арсену (V). За тривалого вживання води, забрудненої арсеном, на шкірі з'являються нарости — мозолі, можуть уражатися кровоносні судини, виникати пухлинні захворювання. Постійне вживання води з концентрацією арсену 0,2 мг/дм³ упродовж життя зумовлює 5 %-й ризик розвитку раку шкіри. У разі острого отруєння арсеном уражається центральна нервова система, що призводить до коми, а при дозах 70...80 мг — до смерті. Можливе також сильне ураження травного каналу, нервової системи і дихальних шляхів. Отруєння можливе і за низьких доз — 3..6 мг/добу впродовж тривалого часу. За високої дії арсену в умовах виробництва спостерігаються прояви гіперпигментація, кератози і рак легенів. Вміст арсену в прісних підземних і поверхневих водах невисокий, але в місцях залягання поліметалевих руд він може перевищувати 1 мг/дм³. У відходах виробництва (гідрометалургії, попіл ТЕЦ) спостерігається підвищений вміст арсену, який є реальним джерелом забруднення підземних вод [7].

Нітрати і нітрити. Нітрати — продукти окиснення органічного азоту бактеріями. Нітрити утворюються в результаті неповного

окиснення органічного азоту бактеріями. Нітрати є результатом фіксації в ґрунті атмосферного азоту (бактеріальний синтез). Деякі нітрати та нітрити накопичуються після вимивання дощем оксидів азоту, що утворилися в наслідок розряду блискавки або надійшли із антропогенних джерел.

Використання добрив, гниття рослинних і тваринних рештків, побутові стоки, потрапляння в ґрунт осадів стічних вод, промислове скидання, вимивання з місць захоронення відходів і вимивання з атмосфери й зумовлює надходження у водні джерела йонів NO_2^- та NO_3^- .

Вміст нітрату у воді, як правило, нижчий за 5 мг/дм^3 . Проте в невеликих водних джерелах й особливо підземних водах вміст його може перевищувати 10 мг/дм^3 . Як нітрати, так і нітрити дуже легко поглинаються організмом. Після надходження з питною водою нітратів й особливо нітритів у крові людини накопичується метгемоглобін, який не здатний до перенесення кисню з крові у тканини, внаслідок чого розвивається хвороба – водно-нітратна метгемоглобенемія. Метгемоглобін — це результат зв'язування оксигемоглобіну з нітритами, що утворюються після відновлення нітратів у шлунку людини. Відновлювальні процеси в шлунку спостерігаються у людей, які хворіють на дисбактеріоз, порушення ферментної активності шлунку.

Наявність у воді нітратів і нітритів становить канцерогенну небезпеку. За певних умов нітрити можуть реагувати в організмі людини зі вторинними й третинними амінами та амідами з утворенням нітрозамінів. Деякі з них вважаються канцерогенними. Утворення нітрозамінів може збільшуватися в людей, які страждають на ахлоргідрію (стан низької кислотності в шлунку) або на інфікований сечовий міхур.

Свинець. Випадки сильного отруєння свинцем спостерігалися після вживання води з підвищеним його вмістом ($0,6 \dots 2,0 \text{ мг/дм}^3$).

Свинець потрапляє у воду зі свинцевих труб і резервуарів. Отруєння супроводжується кишковою колікою і виснаженням. Цей метал має високу кумулятивну здатність, накопичується в кістках, уражує нервову систему, нирки і призводить до раннього атеросклерозу. За концентрації у питній воді $0,1 \text{ мг/дм}^3$ організм кумулює 50 % поглиненого свинцю, і його вміст у крові досягає граничної межі — $0,025 \text{ мг/дм}^3$. У незабруднених озерних і річкових водах вміст свинцю не перевищує $0,01 \text{ мг/дм}^3$. Проте в районах залягання поліметалічних руд його вміст у підземних водах може значно збільшуватися. Розрахунки, виконані з урахуванням вживання 2 дм^3 води на добу, доводять, що добове надходження свинцю коливається від 10...20 мкг до 1 мг і більше. Свинець виводиться з організму із сечею, калом і потом. Він міститься у волоссі та нігтях пальців рук і ніг. У високих дозах свинець є кумулятивною метаболічною отрутою загальної дії. Симптоми гострого отруєння свинцем — швидка втомлюваність і втома, відчуття дискомфорту в ділянці живота, роздратованість, анемія, а в дітей — зміна поведінки [7].

Селен міститься у воді у вигляді селеніту або селенату залежно від рН і присутності солей деяких металів, зокрема феруму. Вміст його в поверхневих водах значно нижчий — 10 мкг/дм^3 . У воді деяких колодязів вміст селену перевищує 100 мкг/дм^3 . У разі вживання підземних вод з підвищеним вмістом селену порушуються функція печінки, формування емалі зубів та кальцієвий обмін. Як правило, в природних водах вміст селену незначний. З організму він виводиться переважно з сечею. Наслідком підвищеного вживання селену тваринами є затримка росту, зменшення виживання, ураження печінки та інших органів. У деяких випадках спостерігається ураження міокарди, нирок і підшлункової залози.

Стронцій. Після тривалого вживання підземних вод з підвищеним вмістом стронцію в дітей було виявлено порушення розвитку кісткових тканин, наприклад незадовільний розвиток зубів.

Фтор. Надлишок фтору в питній воді зумовлює розвиток хвороби — флюорозу, проявом якого є утворення плям на емалі зубів. Крім того, можуть порушуватися закріплення скелету в дітей, відбуватися зміни в м'язах серця та в діяльності нервової системи.

Нестача фтору у воді спричинює розвиток карієсу зубів — основної причини втрати зубів у юнацькому та зрілому віці. Дуже важлива роль фтору в регулюванні мінерального обміну скелета. В ранньому віці він сприяє процесу мінералізації кісток, а в похилому — зменшує ступінь вікової демінералізації кісткової тканини. Необхідна його кількість в організм людини потрапляє переважно з питною водою. Значний розвиток карієсу зубів у населення спостерігається за вмісту фтор-йонів у питній воді менше ніж $0,5 \text{ мг/дм}^3$. Захворюваність на карієс зменшується після збільшення концентрації фтор-йонів до 1 мг/дм^3 . Однак збільшення концентрації фтору до $1,5\ldots 2 \text{ мг/дм}^3$ зумовлює плямистість емалі у $15\ldots 20 \%$ населення. При вживанні води з концентрацією фтору понад $3\ldots 6 \text{ мг/дм}^3$ спостерігається деформація скелета. У великих дозах фтор для людини дуже токсичний. Патологічні зміни — це геморагічний гастроентерит, гострий токсичний нефрит і різного ступеня ураження печінки і серцевого м'яза. Гостра смертельна доза становить близько 5 г фториду натрію, тобто близько 2 г фтору. Першими проявами і симптомами інтоксикації є блювання, болі в черевній порожнині, нудота, діарея і навіть судоми [7].

Залізо, манган, мідь і цинк належать до малотоксичних елементів, характерною особливістю яких є вплив на органолептичні властивості води.

Залізо. В організмі залізо бере участь в окисно-відновних процесах, імунобіологічних реакціях, входячи до складу деяких ферментів. Гемоглобін крові містить до 70 % заліза в організмі людини. Наявність в організмі механізму регуляції балансу заліза не дає змоги виявлятися його токсичній дії. Проте великий вміст його в питній воді негативно впливає на її органолептичні властивості. Вода з підвищеним вмістом заліза неприємна на смак, має бурий колір, утворює конкреції в трубах, перешкоджаючи протіканню води та завдаючи шкоди водопровідній арматурі.

Манган належить до есенціальних мікроелементів, оскільки він входить до складу багатьох ферментів, гормонів і вітамінів, які впливають на процеси росту, кровотворення, формування імунітету і розмноження. Всмоктування мангану, який надходить в організм із питною водою, незначне внаслідок гідролізу його солей з утворенням важкорозчинних сполук. Згідно з даними ВООЗ, вміст мангану в питній воді до 0,5 мг/дм³ не шкодить здоров'ю людини. Проте вода з такою кількістю мангану має металічний присмак і під час прання забарвлює тканини.

Мідь. Властивості міді у питній воді залежать від величини рН, концентрації в ній карбонатів, хлоридів і сульфатів. В організмі мідь бере участь в утворенні еритроцитів, вивільненні тканинного заліза і розвитку скелета, центральної нервової системи і сполучних тканин. Завдяки наявності гомеостатичного механізму регуляції вмісту міді в організмі людини вона не накопичується. В малих концентраціях мідь надає воді неприємного в'язучого присмаку, що й лімітує її вміст у питній воді.

Цинк. Вміст цинку в питній воді зазвичай не перевищує 0,01 мг/дм³ в поверхневих і 0,05 мг/дм³ — в ґрунтових водах. Проте у водопровідній воді його вміст може збільшуватися до 2 мг/дм³ за

рахунок вимивання з оцинкованих труб. Цинк є незамінним мікроелементом, оскільки входить до складу життєво необхідних вітамінів і ферментів. За підвищеного вмісту у питній воді він також змінює її органолептичні властивості. Металічний присмак не відчувається до вмісту його у воді 5 мг/дм^3 [7].

Хром. У результаті забруднення природних вод промисловими стічними водами в деяких випадках спостерігається підвищений вміст хрому. Основне джерело забруднення — стічні води гальванічного виробництва, текстильної промисловості та виплавлення спеціальних сплавів. У природних умовах, як правило, трапляються сполуки хрому (III), у відходах промисловості — хрому (VI). Сполуки хрому (III) малорозчинні й погано всмоктуються в травному каналі. Тому вважають, що токсичні властивості притаманні сполукам хрому (VI). Несприятливі наслідки потрапляння хрому в організм пов'язані з ураженням нирок і печінки. Хром також зумовлює виникнення виразкової хвороби шлунка та дванадцятипалої кишки. Відомий алергізуючий ефект хрому, пов'язаний з високою його здатністю до комплексоутворення. Хрому також притаманні канцерогенний і мутагенний ефекти. Сполуки хрому (VI) у дозах до 10 мг/кг маси тіла спричиняють у людини некроз печінки, нефрит і смерть. Менші його концентрації призводять до подразнення слизової оболонки травного каналу.

Нікель. Вміст нікелю в поверхневих водах досягає 1 мг/дм^3 , а в деяких підземних — до $0,13 \text{ мг/дм}^3$. Надходження нікелю можливе зі стічними водами металургійної, машинобудівної і хімічної промисловості. Концентрація його в таких водах коливається від $0,01$ до 274 мг/дм^3 . У разі надлишкового надходження нікелю в організм людини порушуються біохімічні процеси на клітинному й

субклітинному рівнях. За тривалого контактування з аерозолями нікелю у робітників розвивається рак легенів і шлунка [7].

Ртуть. У забруднених водних об'єктах концентрація ртуті коливається в межах 0,01...0,5 мкг/дм³. У ріках, забруднених стічними водами, вміст її становить сотні й тисячі мікрограмів в 1 дм³. За звичайних умов з питною водою надходить не більше ніж 15 % поглиненої організмом ртуті. Вона дуже токсична і кумулятивна. Основою патогенезу хронічної ртутної інтоксикації малими дозами є висока спорідненість ртуті із сульфогідроксидними групами багатьох ферментів та порушення клітинних мембран. Неорганічні сполуки ртуті накопичуються в нирках. Так, метилртуть швидко з'являється в крові, де 80...90 % її зв'язується з червоними кров'яними тільцями. Солі ртуті виводяться з організму нирками, печінкою, слизовою оболонкою шлунка, потовими і слинними залозами, а також з молоком, але найважливіший шлях виведення – із сечею і фекаліями. Отруєння ртуттю переважно виявляється у формі неврологічних і ниркових порушень, здебільшого спричинених органічними та неорганічними сполуками ртуті. Для неорганічних сполук ртуті характерні ураження нирок і печінки, для органічних — нейротоксичні й ембріотоксичні прояви [7].

Органічні речовини. Слід зазначити, що органічні речовини природного походження — гумати, аміни та інші речовини — негативно впливають на органолептичні властивості води. Органічні речовини техногенного походження після потрапляння у воду можуть несприятливо впливати на організм. Багато з органічних речовин мають виражені органолептичні властивості (запах, смак, колір, здатність до піноутворення). Так, ПАВ в незначних нетоксичних концентраціях утворюють піну, феноли надають воді специфічного запаху.

Значну небезпеку для здоров'я людини завдяки вираженій токсичності, кумулятивності та здатності спричинювати віддалені ефекти (канцерогенні, ембріотоксичні, гонадотоксичні, спадкові структури) становлять пестициди, поліароматичні вуглеводи, тригалометани. Останнім часом спостерігається негативний вплив діоксинів і дибензофуранів, які є техногенними продуктами.

3.2.3 ВИДИ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

Підземні води - води артезіанських свердловин, колодязів, джерел, гейзерів. Ці води залежно від складу та структури гірських порід і ґрунтів, де розташований водоносний горизонт, можуть істотно відрізнятись за мінералогічним складом. Спільним для них є незначні концентрації органічних речовин.

Атмосферні води - води дощових і снігових опадів, вони відрізняються від усіх інших дуже низькими концентраціями мінеральних та органічних речовин і найбільшим (порівняно з іншими видами вод) вмістом розчинених газів.

Якість води визначається її **фізичними, хімічними та бактеріологічними показниками**, зокрема, такими: прозорість, колір, запах, сухий залишок, загальний солевміст (мінералізація), твердість, окиснюваність, активна реакція води (рН), вміст розчинених газів, colі-індекс, colі-титр.

Усі зазначені показники не тільки характеризують вміст у воді тих чи інших домішок, але й є підґрунтям для вибору раціональних технологій підготовки природної чи оборотної води до застосування її у конкретному технологічному процесі або очищення стічних вод.

Прозорість залежить від наявності у воді дисперсних завислих і колоїдних частинок, які можуть забруднювати продукт, поступово закупорювати трубопроводи. На цих частинках часто адсорбуються та

розвиваються колонії мікроорганізмів, у тому числі патогенних (хвороботворних).

Колір води визначається присутніми у воді розчиненими органічними та мінеральними речовинами, які істотно погіршують якість води як реагенту чи розчинника і можуть негативно вплинути на якість отриманого продукту.

Запах води може зумовлюватись органічними домішками антропогенного походження, а також виникати внаслідок природних біохімічних процесів (наприклад, гниття). Відчутний запах свідчить про наявність у воді доволі значних кількостей органічних та біологічно активних сполук, бактерій. Така вода є непридатною для безпосереднього використання як реагенту чи розчинника у хімічних технологіях, передусім фармацевтичних, у комунальному господарстві.

5 бальна шкала щодо води [8]:

0 – вода без запаху;

1 – дуже слабкий запах, який відчуває лише досвідчений спеціаліст;

2 – слабкий, відчутний споживачем у разі звернення його уваги;

3 – помітний, викликає негативну реакцію споживача;

4 – чіткий, вода не придатна для споживання;

5 – дуже сильний, вода не придатна для споживання.

За ГОСТ 2874 – 82 та ДСанПиН-10 запах питної води не повинен перевищувати 2 бали при 20 °С та при нагріванні до 60 °С (табл. 3.4).

Сухий залишок, який визначається як маса сухого осаду, що утворився після повного випаровування води, і характеризує вміст розчинених речовин.

За ступенем мінералізації природні води поділяють на прісні (до 1 г/дм³), солонуваті (1...3 г/дм³), засолені (3...10 г/дм³), солоні (10...50 г/дм³), ропу (понад 50 г/дм³). Очевидно, що чим вищою є

мінералізація, тим необхіднішим є очищення (знесолення) води перед її використанням.

Таблиця 3.4 – Показники, що впливають на органолептичні властивості води [7]

показники	Норматив, не більше	
	ГОСТ 2874 – 82	ДСанПіН 2.2.4-171-10
Водневий показник, рН	6,0 –9,0	6,5 –8,5
Ферум (Fe), мг/дм ³	0,3	0,3
Твердість загальна, мг-екв/дм ³	7,0	7,0
Сульфати, мг/дм ³	500	250
Сухий залишок, мг/дм ³	1000–1500	1000
Поліфосфати залишкові, мг/дм ³	3,5	–
Хлориди, мг/дм ³	350	250
Мідь (Cu), мг/дм ³	1,0	1,0
Манган (Mn), мг/дм ³	0,1	0,1
Цинк (Zn), мг/дм ³	5,0	–
Фторфеноли, мг/дм ³	–	0,0003

Твердість води характеризує загальний вміст (у мг-екв/дм³) розчинених солей кальцію та магнію. Розрізняють тимчасову (карбонатну), постійну (некарбонатну) і загальну твердість.

Тимчасова твердість зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію та магнію, які доволі легко усуваються *із води* кип'ятінням. При цьому утворюється щільний осад, який складається з CaCO₃, MgCO₃·Mg(OH)₂. Він, осідаючи на нагрітих поверхнях, утворює накип на стінках реакторів, теплообмінників, унаслідок чого погіршується теплообмін, зменшується "живий" переріз трубопроводів, забруднюються продукти.

Постійна твердість зумовлена хлоридами, сульфатами та іншими солями кальцію та магнію. Під час кип'ятіння вона не усувається, бо жодних хімічних перетворень з цими солями не відбувається. Отже, за наявності цих солей утворення осаду за підвищених температур не

відбувається, але вони погіршують якість продукту, сприяють корозії обладнання.

Тимчасова й постійна твердості разом утворюють **загальну** твердість води. За цим показником води поділяють на дуже м'які – до 1,5 мг-екв/дм³, м'які 1,5...3 мг-екв/дм³, помірно тверді 3...6 мг-екв/дм³, тверді 6...9 мг-екв/дм³, дуже тверді – понад 9 мг-екв/дм³ [5, 8].

Окиснюваність води характеризує вміст у воді речовин, що можуть окиснюватись. Цей показник визначається як маса (мг) окисника (калію перманганату або калію дихромату), витраченого на окиснення речовин-відновників, які знаходяться в одиниці об'єму води. Окиснюваність є дуже важливим показником для характеристики вод, передусім стічних. Чим вище це значення, тим гірша якість стічної води, бо за скидання її у природні водойми це зумовлюватиме виникнення дефіциту розчиненого кисню.

Активна реакція води виражається величиною рН. Залежно від значення цього параметра, води поділяють на кислі рН<4, слабкокислі 4<рН<6,5, нейтральні 6,5<рН<7,5, слабколужні 7,5<рН<11, лужні рН>11.

Розчинені гази, зокрема, кисень і вуглекислий газ, незважаючи на їх порівняно невисокі концентрації у воді, можуть призводити до інтенсивної корозії сталей та бетонних конструкцій, особливо за підвищених температур.

До **бактеріологічних показників** належить **колі-індекс** (coli-index), який характеризує ступінь бактеріального забруднення води. За цим показником води поділяють на добрі до 3, задовільні 3...10, слабкозабруднені 100...1000, забруднені 1000...10000, сильнозабруднені понад 10000. За основними вимогами до води як теплоносія є відсутність солей, що зумовлюють карбонатну твердість, та розчинених кисню і вуглецю оксиду (IV). Наявність гідрокарбонатів кальцію та магнію у воді призведуть до утворення накипу, а розчинені у воді гази -

до корозії апаратури. У технологіях чистих речовин і реактивів вода повинна бути демінералізованою, а у фармакологічних - ще й знезараженою, стерилізованою. Багатотоннажні виробництва (виробництва мінеральних добрив, солей, кислот тощо) використовують освітлену воду, до якої особливих вимог щодо її хімічного складу не висувається. Воду для процесів збагачення твердофазової сировини зазвичай використовують без попереднього підготовлення.

Отже, технології підготовлення води для різних виробництв будуть відрізнятись фізико-хімічними основами процесів очищення, різною кількістю стадій очищення та їх поєднанням. Вибір раціональної технології дає змогу покращити, перш за все, якість продукту, сповільнити корозію обладнання, зменшити енерговитрати, створити екологічно безпечніші виробництва

Постійне зростання рівня забруднення природних вод та зменшення запасів чистих прісних вод, у тому числі й підземних, зумовлює підвищену увагу до вдосконалення методів і процесів не тільки підготовлення до використання води в технологічних процесах, але й очищення стічних вод, які скидають у природні водойми. Тому далі буде розглянуто різні методи, які можуть застосовуватись як для підготовлення води до її застосування у виробництві, так і для очищення стоків.

Освітлення води Освітлення води полягає у вилученні дисперсних завислих і колоїдних частинок. Завислі частинки утворюють суспензії, які залежно від розмірів частинок поділяють на грубі (розмір частинок більше 100 мкм), тонкі (0,5...100 мкм) і каламутні (0,1...0,5 мкм).

Очищення води від завислих частинок До фізичних методів вилучення завислих частинок належать: гравітаційні (відстоювання), відцентрові, фільтрування, безреагентна флотація, мембранні.

3.2.4 ОСНОВНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ТА КОНДИЦІОНУВАННЯ ВОД

Технологія виготовлення будь-якої продукції взагалі й підготовки води зокрема визначається якістю вихідної сировини та вимогами до якості готової продукції. Для підготовки води використовують природну воду, яку забирають із поверхневих чи підземних джерел, а готовою продукцією може бути питна або технічна вода. Тому технологія підготовки води визначається якістю природної води, її фізичними, фізико-хімічними і бактеріологічними властивостями та вимогами споживача.

Технологія підготовки питної чи технічної води охоплює комплекс процесів з метою зміни її початкового складу, поліпшення природних інгредієнтів та збагачення її тими, яких не вистачає. Потреба у застосуванні того або іншого процесу підготовки води виникає у разі її невідповідності вимогам споживача. В основу вибору процесу підготовки води покладено порівняння якості води джерела водозабезпечення (дані хімічних і технологічних аналізів) із даними державного стандарту на питну воду або технічними умовами споживача. Результати зіставлення визначають вибір процесу поліпшення якості води. При цьому можуть виявитися конкурентоздатними кілька процесів підготовки води. Тоді вибір певного процесу здійснюють згідно з даними еколого-техніко-економічного аналізу з урахуванням мінімальних затрат і досягнення високих технологічного й екологічного ефектів. Процеси підготовки води поділяють на такі основні групи [5]:

- поліпшення органолептичних властивостей води (прояснення і знебарвлення, дезодорація);
- забезпечення епідеміологічної безпеки (хлорування, озонування, ультрафіолетове, радіаційне та інші способи знезараження);

- кондиціонування мінерального складу (фторування, знефторення, знезалізнєння, деманганування, пом'якшення, знесолення).

Основними процесами поліпшення якості води для господарсько-питних цілей є прояснення, знебарвлення та знезараження.

Прояснення води. З метою видалення з води завислих домішок проводять її прояснення. Залежно від потрібного кінцевого вмісту завислих речовин у воді прояснення здійснюють відстоюванням води у відстійниках, у гідроциклонах, центрифугуванням, флотацією, фільтруванням, пропусканням через шар раніше утвореного завислого осаду в прояснювачах та інших апаратах.

Для інтенсифікації процесу осадження завислих речовин застосовують їх коагулювання. Для цього у воду добавляють хімічні речовини — коагулянти. В результаті коагуляції утворюються великі агрегати, на поверхні яких адсорбуються домішки та завислі часточки, що швидко осідають під дією сил гравітації. Процес коагулювання здійснюють у прояснювачах із шаром завислих пластівців або в контактних прояснювачах зі статичним зернистим шаром.

Виділення з води грубодисперсних зависей здійснюють центрифугуванням та в гідроциклонах із наступним проясненням на швидких фільтрах, фільтруванням крізь сітки, на мікрофільтрах або крізь тканини. Прояснення води одночасно з її знебарвленням відбувається у флотаторах.

Знебарвлення води — процес видалення з неї забарвлених колоїдів або розчинених домішок, які зумовлюють кольоровість води. Вона знебарвлюється під час коагулювання або флотації із застосуванням окисників або сорбентів. Для цього застосовують хлорування, фільтрування крізь гранульоване активоване вугілля та напірну флотацію з обов'язковим попереднім коагулюванням домішок.

Знезалізнення води — процес зменшення вмісту солей феруму до вимог державного стандарту на питну воду або технічних умов споживача. Залежить від форм сполук феруму, наявних у воді, застосовують безреагентні або реагентні способи видалення сполук феруму. Широко застосовують аерування води з наступним її фільтруванням на швидких фільтрах.

Фторування води зазвичай здійснюють введенням до її складу фторовмісних сполук для запобігання захворюванню зубів на карієс. Розчин фторовмісного реагента добавляють у воду до або після фільтрування на швидких фільтрах.

Знезараження води здійснюють для знищення в ній патогенних бактерій та вірусів, проводячи хлорування, озонування або вводячи перманганат калію.

Для доведення якості води до вимог питної кондиції крім наведених вище заходів інколи використовують такі процеси: дезодорацію (усунення небажаних запахів і присмаків застосуванням аерації, окисників і сорбентів), введення у воду лужних реагентів і осадження солей твердості, опріснення (зменшення загальної мінералізації води електродіалізом, зворотнім осмосом, дистиляцією, йонним обміном).

Під час підготовки технічної води для технологічних цілей часто виникає потреба її прояснення, глибокого пом'якшення, повного знесолення, деманганування, знефторення, дегазації, зменшення окиснюваності. Воду, яку використовують для охолодження, зазвичай не очищають, але проводять її стабілізацію з метою запобігання корозії металу труб теплообмінних апаратів або їх заростання осадам карбонату кальцію. В деяких випадках охолоджуючу воду хлорують для запобігання біобростанню системи охолодження.

Нейтралізація води. Нейтралізацію води здійснюють у тих випадках, коли значення рН виходить поза межі допустимих значень, вказаних у стандартах для певного виробництва.

Природні поверхневі води переважно є слабколужними внаслідок перебігу фотосинтезу за участю мікрофлори та водоростей водойми. Нейтралізація таких вод частково відбувається одночасно із хлоруванням води, коли внаслідок насичення води хлором утворюється хлоридна кислота. Повну нейтралізацію здійснюють слабкими розчинами хлоридної кислоти. Кислий характер зазвичай мають промислові оборотні, а також забруднені природні води, які нейтралізують вапняним молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ І ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Вплив виробничої діяльності людини за останнє сторіччя різко збільшився порівняно з діяльністю інших біологічних організмів. У результаті спрямованої розумом людини виробничої діяльності створюються принципово нові продукти та водночас відходи виробництва (що у ряді випадків не зустрічаються у природі). Мають місце необоротні зміни, які призводять до різкого порушення кругообігу речовин. Промислові забруднення навколишнього середовища поділяються на дві групи: матеріальні і енергетичні. До матеріальних забруднень належать: механічні, фізичні, хімічні та біологічні відходи. До енергетичних забруднень належать: теплові викиди, шум, вібрація, ультразвук, електромагнітне поле, а також світлове та іонізуюче випромінювання.

Класифікація промислових забруднень навколишнього середовища складається з **матеріальних забруднень**:

- 1) з викидів в атмосферу: газоподібні і пароподібні, рідкі, тверді, змішанні;
- 2) стічні води: умовно чисті (оборотні), брудні;
- 3) тверді відходи: нетоксичні, токсичні.

енергетичних забруднень:

- 1) теплові викиди; шум, вібрація, ультразвук;
- 2) електромагнітні поля;
- 3) світлові інфрачервоні і інші випромінювання;
- 4) іонізуюче випромінювання.

Джерелами забруднень можуть бути промислові підприємства, комунальні об'єкти, автомобілі, літаки, річкові та морські судна та інші об'єкти, де спалюється паливо та переробляються різні матеріальні ресурси.

Якщо забруднення потрапляють в біосферу в незначних кількостях, то під впливом хіміко-біологічних процесів, сонячної радіації, розчинення у воді, розсіювання на великих площах вони можуть стати не шкідливими. Це підтверджується початковим періодом індустріалізації, коли промислових підприємств було мало і очищення шкідливих викидів не було потрібно.

У наш час ступінь індустріалізації став високим не тільки у промислових містах, а й у сільськогосподарських районах, тому викиди досягають такого рівня, при якому вони задають шкоди біосфері та перешкоджають розвитку промисловості та сільського господарства.

3.3.1. ОСНОВНІ ТИПИ ЗАБРУДНЕНЬ АТМОСФЕРИ

У всьому світі у повітря щороку викидається в середньому близько 500 млн. т твердих часток (попелу, пилу, диму) та близько 30- 35 млрд. т газоподібних забруднювачів (оксиди вуглецю, сірки, азоту). Крім цього,

значний внесок у забруднення атмосфери вносять тумани кислот, сполуки хлору, фтору та інші сполуки (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Надходження шкідливих викидів об'єктами енергетики

Галузі	Викиди, %
Теплові електростанції	27,0
Чорна металургія	24,3
Кольорова металургія	10,5
Нафтобудування та нафтохімія	15,5
Автомобільний транспорт	13,3
Промисловість будматеріалів	8,1
Хімічна промисловість	1,3

Шкідливі викиди супроводжують роботу підприємств також у інших галузях промисловості. Так, металургійні та коксохімічні заводи викидають в атмосферу, на рівні з пилом та оксидами заліза, оксиди вуглецю, сірки, азоту, аміаку, феноли та фтористі сполуки.

Хімічні та нафтохімічні підприємства викидають у повітря сірководень, оксиди вуглецю, кислоти, альдегіди, кетони. Крім того, нафтохімічні підприємства викидають в атмосферу 55...60 % загальної кількості вуглеводів, що надходять від стаціонарних джерел.

Дуже багато таких хімічних речовин є мутагенами та канцерогенами, тобто викликають генетичні зміни в організмі людини та тварин, а також онкологічні захворювання.

Автомобілі, літаки, річкові та морські судна є найбільш потужними джерелами надходження в атмосферу оксиду вуглецю (II), вуглеводнів, альдегідів, оксидів азоту та інших токсичних речовин.

Для більшості розвинутих країн електростанції та металургійна промисловість є джерелами надходження у атмосферу більш ніж 70 %

твердих часток та оксидів сірки і понад 50 % оксидів азоту, а з викидами автомобільного транспорту в атмосферу потрапляють основна кількість оксиду вуглецю, вуглеводнів та суттєва частина 40...50 % оксидів азоту.

Із більш ніж 200 забрудників атмосферного повітря можна виділити п'ять основних:

- тверді частки: пил, попіл, сажа;
- оксиди сірки, азоту, вуглецю;
- вуглеводні, що визначають на 90...98 % валовий викид шкідливих речовин у більшості міст.

Для промислових регіонів характерне таке масове співвідношення надходження речовин в атмосферне повітря: оксид вуглецю (IV) – близько 50 %, оксиди сірки - близько 20 %, тверді частки – 20 %, оксиди азоту – 6...8 %, вуглеводні – 2...5 %. Проте, з урахуванням вищої токсичності оксидів азоту внесок їх у забруднення атмосферного повітря можна оцінити у 30...35 %, після них йдуть оксиди сірки, оксид вуглецю і тверді частки [5].

До забрудників атмосферного повітря також належать аміак, сірководень, сірковуглець, озон, альдегіди, хлорорганічні сполуки.

В Україні стаціонарними джерелами (в основному, енергетика та металургія) викидається 51 % оксидів вуглецю, 62 % оксидів азоту, 60 % вуглеводнів.

Основними промисловими джерелами викиду в атмосферу твердих часток є електростанції, котельні, металургійні та цементні заводи, рудо- та вуглезбагачувальні фабрики. Близько 60 % загальної кількості аерозолів, що потрапляють в атмосферне повітря із промислових джерел, складають у всьому світі тверді частки, які надходять при спалюванні вугілля. Це, головним чином, попіл та пил, у значно менших концентраціях - сажа, в окремих випадках аерозолі, що містять

канцерогенні речовини. Викид попелу при спалюванні твердого палива залежить від складу їх мінеральної частини, типу опалювального пристрою та від ефективності роботи пиловловлюючих установок.

Шкідливий вплив пилу на організм людини залежить від ряду факторів: концентрації у повітрі, хімічного складу, розміру часток, дисперсності, твердості. Наприклад, частки розміром менш як 5 мкм легко проникають у легені при диханні. Небезпечним для здоров'я людини є пил із вмістом оксиду силіцію понад 10 %. При спалюванні рідкого палива виділяється значна кількість дрібнодисперсної сажі, що має більшу токсичність, ніж звичайний пил, і погано впливає на прозорість атмосфери.

Вміст мінеральної частини у низькосортному вугіллі має тенденцію до підвищення від звичайних 15...30 % до 40...50 %. Проте, внаслідок безперервного підвищення ступеню золоуловлювання та збільшення частки газу та мазуту у паливному балансі загальний рівень пилу у повітрі знижується.

Оксиди сірки є одним із найбільших забрудників атмосферного повітря, якого важко позбавитися. Щорічний їх викид у нижні шари атмосфери перевищує 150 млн. т, при цьому 60...80 % цієї кількості викидається з продуктами згоряння палива. Орієнтовно збиток від забруднення оксидом сірки (IV) становить до 50 % усього збитку від забруднення атмосфери.

Оксиди сірки, а також кислоти, що утворюються при їх сполученні з водяною парою (H_2SO_4 , H_2SO_3), шкідливо впливають на здоров'я людей, викликають руйнування сталевих конструкцій та будівельних матеріалів, зниження прозорості атмосфери, загибель лісів та садових дерев, знижують врожайність сільськогосподарських культур. Шкідливий вплив SO_2 на рослини різко збільшується при наявності в атмосфері оксиду азоту (IV) та підвищенні вологості.

Оксид сірки (IV) – безбарвний газ з різким характерним запахом горючої сірки, згубно діє на організм людини, знижує концентрацію гемоглобіну в крові, підвищує ризик захворювання на кон'юктивіт. Окиснюється на повітрі і взаємодіє з вологою з утворенням кислоти, яка викликає опіки.

Кількість оксиду сірки (IV), щорічно забруднюючого атмосферу Землі, оцінюється в 100 – 150 млн.т, з яких не менше 2/3 викидається з димовими газами теплоенергетичних установок, що переробляють сірковмісні палива. Це означає, що щорічно ними викидається 70...80 млн.т, що складає біля половини всього його світового викиду (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 – Основні джерела викиду оксиду сірки (IV)

Галузь	Вміст, %
Теплоенергетика	50,3
Автотранспорт	20,0
Кольорова металургія	7,4
Нафтопереробна	20,7
Хімічна	1,2
Будівельні матеріали	0,4

Валовий викид оксидів азоту в атмосферне повітря становить 6...8 % від загального викиду шкідливих речовин. За токсичністю оксид (IV) азоту значно переважає оксиди сірки та вуглецю.

Оксиди азоту N_2O , NO , NO_2 відносяться до газових забрудників першого класу небезпеки. Вони викликають сильне подразнення слизових оболонок, руйнуюче впливає на нервову систему, вражають головний мозок, викликають кисневе голодування та мають наркотичні властивості. При контакті з вологою утворюється кислота, яка є

складовою частиною кислих дощів. Є хімічно агресивними тому руйнують металоконструкції, дахи будинків, фарби, тканини (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Основні джерела викиду оксидів азоту

Галузь	Вміст, %
Теплоенергетика	72,5
Автотранспорт	17,3
Чорна металургія	6,1
Будівельні матеріали	1,8
Хімічна	1,7
Нафтопереробна	0,6

Понад 91 % загальної кількості викидів оксидів азоту (51 млн. т/рік) в усьому світі надходить в атмосферу з продуктами згоряння рідкого палива та газу, лише 2,4 млн. т викидає хімічна промисловість.

Однією з найбільш токсичних речовин, що потрапляють в атмосферне повітря є продукти неповного згоряння палива: оксид вуглецю (II), альдегіди, органічні кислоти, вуглеводні. У цій групі найбільше значення має оксид вуглецю (II). Якщо вміст пилу, оксидів сірки та азоту в атмосферному повітрі визначається рівнем викидів токсичних речовин з продуктами згоряння палива, то в містах вміст оксидів вуглецю пов'язаний на 75...97 % з автотранспортом, а у містах з розвинутою металургійною промисловістю - однаковою мірою з металургією та автотранспортом.

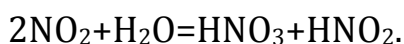
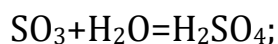
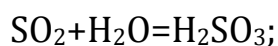
Зниження викидів CO при роботі двигунів внутрішнього згоряння є одним із найважливіших завдань сучасного автомобілебудування. Автомобілі з карбюраторним двигуном викидають до 5 % і більше оксиду вуглецю (II) від об'єму вихлопних газів. При правильному регулюванні двигуна ця кількість може бути зменшена до 0,2 %.

Значного скорочення викидів CO, можна домогтися при переведенні автомобілів на газ або змішане паливо.

Із стаціонарних джерел викидів CO слід відзначити агломераційні фабрики, кожна з яких викидає 1-7 млн. м³/рік аглогазів, що містять до 1 % CO; кисневі конвертори; електросталеплавильні печі. Маленькі котельні викидають у 500 разів більше CO ніж великі електростанції.

Нарівні з CO у продуктах згоряння газу у ряді випадків знаходять формальдегід, який має високу токсичність і різкий неприємний запах. У димових газах котлів, що працюють на мазуті або природному газі, звичайно міститься до 70 мг/м³ альдегідів. Вміст формальдегіду та органічних кислот є помітним лише при високому вмісті CO у продуктах згоряння.

Певна частка викидів потрапляє із атмосфери з опадами. До таких належить гідрофільний пил, деякі гідриди та тумани кислот. В останньому випадку відмічаються так звані "кислотні дощі" - слабкі розчини сульфатної, нітратної та нітритної кислот, що утворюються в результаті таких реакцій:



Із всієї кількості оксиду вуглецю (IV), що викидається в атмосферу, у ній накопичується приблизно 40 %. Накопичення CO₂ в атмосфері призводить до дисбалансу теплової рівноваги у системі атмосфера-земна поверхня. Кінцевим результатом цього процесу може бути глобальна зміна клімату внаслідок «тепличного ефекту».

Крім оксиду вуглецю(IV), у створенні "тепличного ефекту" беруть участь і інші гази: потепління відбувався через збільшення вмісту в атмосфері п'яти газів. Вихлопний газ, що викидається автомобілями, має знижений вміст озону, він забезпечує 8 % потепління. Хлор, фтор,

вуглецеві гази, що викликають також зменшення озонового шару, забезпечують приблизно 20 % потепління. Оксид азоту (II), що виділяється при розкладенні органічних залишків, перегною та мінеральних добрив, також є причиною потепління. Метан забезпечує приблизно 16 % потепління. Дві третини його утворюється у процесі діяльності людини.

Руйнування озонового шару, що захищає поверхню, в основному, від ультрафіолетових променів, може викликати складні екологічні наслідки глобального масштабу. Гази, що впливають на утворення "озонової дірки, є продуктом індустріальної діяльності людини. Найбільш небезпечні **хлорокарбонати**, тобто хлоровані та фторовані вуглеводневі продукти, що мають широке застосування при одержанні аерозолів, зріджених газів.

3.3.2 ЗАБРУДНЕННЯ ГІДРОСФЕРИ

Розвиток промисловості, сільського господарства викликає утворення великої кількості стічних вод, забруднених різними домішками. У першу чергу, це відходи підприємств нафтопереробки, хімії, металургії, целюлозно-паперової та харчової промисловості. Значно збільшується обсяг забруднень, що надходять у водойми із об'єктів сільського господарства - відходи тваринництва, птахівництва, добрива та пестициди.

Стічні води, які відводяться з підприємств, за своїм складом можна поділити на три групи [8]:

- 1) виробничі - використані у технологічних процесах виробництв;
- 2) побутові - від санітарних вузлів, душових та інших джерел;
- 3) атмосферні (зливові) - дощові та від танення снігу.

Забруднені виробничі стічні води, що містять різні речовини, поділяються на три групи:

- 1) забруднені переважно мінеральними домішками (теплові електростанції, підприємства металургійної, і машинобудівної, гірничорудної, будівельної промисловості);
- 2) забруднені переважно органічними домішками (підприємства харчової, целюлозно-паперової, хімічної та мікробіологічної промисловості);
- 3) забруднені органічними та мінеральними домішками (підприємств нафтопереробки, нафтохімії, текстильної та інших галузей промисловості).

Стічні води завдають великої шкоди річкам, озерам, морям і навіть океанам. Порівняно нешкідливими є стічні води, одержані після їх використання як холодоагенту. За хімічним складом ці води мало відрізняються від вихідної води і скидання їх у водойми не викликає особливих неприємностей. До найбільш шкідливих належать стічні води, що виникають у результаті проведення хімічних процесів (реакційні та маточні розчини), промивні води, що утворюються при промиванні продуктів та виробів, очищенні технологічного обладнання, стічні води, що надходять з гірничо-видобувних підприємств, які утворюються при видаленні золи, зливові стічні води. Багато стічних вод (особливо, теплових та атомних станцій) скидають у водойми при підвищеній температурі. В результаті відбувається так зване теплове забруднення водойм. У місцях виходу нагрітих стічних вод утворюються зони, в яких температура води може перевищувати на 8...12 °C взимку та до 30°C влітку температуру води в усьому водоймищі. Це викликає підвищене накопичення органічних речовин у воді, що негативно впливає на біологічне життя водойм. Біологічному забрудненню водойм значною мірою сприяє вміст у них фосфорних та азотних сполук, у

присутності яких створюються сприятливі умови для інтенсивного росту підводних рослин, зокрема, синьо-зелених мікроводоростей.

3.3.3 МЕТОДИ І ПРИНЦИПИ КАНАЛІЗУВАННЯ СТІЧНИХ ВОД

Переважає більшість промислових підприємств і комунальних господарств є споживачами тієї чи іншої кількості води. Внаслідок її використання вона забруднюється різними відходами господарювання, втратами виробництв тощо. Концентрація і склад забрудників води перебуває в тісному зв'язку зі сферою її застосування, а для промислового сектора — з видом виробництва, вихідною сировиною, реагентами, які беруть участь у технологічному процесі. Внаслідок цього склад використаних вод (особливо, промислових) є дуже різноманітним і часто коливається в досить широких межах.

Стічними (з позицій каналізування) є води, які були використані для тих чи інших потреб і дістали при цьому додаткові домішки (забруднення), що змінили їх першопочатковий хімічний склад або фізичні властивості. До стічних відносять також води, що стікають з території населених пунктів і особливо промислових підприємств як наслідок випадання атмосферних опадів.

Залежно від походження, виду та якісної характеристики домішок стічні води поділяють на побутові (господарсько-фекальні), виробничі (промислові) та атмосферні.

До **побутових** відносять води від кухонь, туалетних кімнат, душових, лазень, пралень, їдалень, лікарень тощо. За типом забруднень вони можуть бути фекальними (забруднені переважно фізіологічними нечистотами) і господарськими (забруднені різними господарськими відходами).

До **виробничих** стічних належать води, використані в технологічних процесах, після чого вони більше не відповідають

вимогам цих процесів до їх якості і мають бути видалені з підприємства. До цих вод відносять також води, відкачані на поверхню землі під час видобутку корисних копалин (нафти, вугілля, руди).

За концентрацією забрудників виробничі стічні води можна поділити на три основні групи:

1) чисті води (після охолодження двигунів силових станцій, поверхонь устаткування). Однак і ці води нерідко містять незначну кількість забрудників, тому їх іноді відносять до умовно чистих;

2) малозабруднені води (умовно чисті; головним чином, це води після промивання готової продукції);

3) брудні води (рівень їх забруднення визначається багатьма чинниками).

Стічні води першої і другої груп, як правило, використовуються як оборотні або для розбавлення брудних вод у разі недопустимо високих концентрацій у них забрудників.

На більшості промислових підприємств мають справу з усіма переліченими видами виробничих стічних вод. Крім того, на кожному з них є та чи інша кількість побутових стічних вод. Усі стічні води, що утворилися, мають бути відведені (каналізовані).

Каналізація, або каналізування, — це комплекс інженерних споруд, а також технічних та санітарних заходів, які забезпечують організоване збирання і виведення по трубопроводах стічних вод з території населених пунктів або промислових підприємств, їх очищення, знешкодження і знезараження.

Під час вибору принципових методів і схем каналізування певного району потрібно насамперед розглянути можливість спільного відведення та очищення стічних вод населених пунктів і промислових підприємств, які знаходяться в межах міста або поблизу міста чи селища. Сумісне каналізування такого комплексу об'єктів є доцільним за

економічними показниками і, як правило, більш надійне в санітарному відношенні. Питання відносно доцільності приєднання до центральної системи каналізації підприємств, розташованих далеко від населеного пункту або недалеко одне від одного, вирішується техніко-економічним порівнянням варіантів.

У деяких випадках виробничі стічні води неможливо очистити безпосередньо на підприємстві через особливості їх складу. Очищення таких вод значно спрощується в разі змішування їх з побутовими водами. Однак скидання виробничих стічних вод у міську каналізацію можна здійснювати лише тоді, коли вони відповідають певним вимогам.

Якщо в каналізацію скидають виробничі стічні води зі значним вмістом сильних кислот або лугів, які можуть спричинити корозію каналізаційних споруд чи негативно вплинути на процес наступного біохімічного очищення суміші побутових і виробничих стічних вод, останні треба попередньо нейтралізувати відповідними реагентами до значення рН в межах 6,5...9 або взаємно нейтралізувати кислі і лужні води їхнім змішуванням.

Загалом для забезпечення нормальних умов роботи очисних споруд міської каналізації в разі спільного біохімічного очищення побутових і стічних вод слід дотримуватися, крім зазначених, ще й таких умов: температура суміші, яку очищують, не повинна виходити за межі 6...30 °С, загальна концентрація розчинених солей у суміші не повинна перевищувати 10 г/дм³, біологічне споживання кисню (БСК₂₀) суміші не повинно бути більшим за 500 мг/дм³ (для звичайних біологічних фільтрів і аеротенків) і 1000 мг/дм³ (для аеротенків із розподіленим введенням стічної води). Вміст біогенних елементів повинен становити: при БСК₂₀ < 500 мг/дм³ — мінімум 15 мг/дм³ амонійного азоту.

3.3.4 ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАБРУДНЕНOSTІ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД

Стічні води, що утворюються на підприємствах, можна віднести до трьох категорій: промислові, побутові та атмосферні.

Промислові стічні води, в свою чергу, поділяють на три основні групи:

1) промислові води, що утворюються внаслідок безпосереднього використання води саме в технологічних операціях, які забруднені усіма речовинами, що використовуються в технологічних процесах даного виробництва. Частина цих вод, які отримують під час завершальної обробки готового продукту, іноді слабо забруднена, і такі води відносять до практично умовно чистих;

2) води від допоміжних операцій та процесів, які утворюються під час поверхневого охолодження технологічної апаратури та енергетичних агрегатів; головною відмінністю таких вод є, як правило, підвищена температура;

3) води від допоміжних цехів і цехів обслуговування (сховищ сировини та готової продукції, транспортування сировини і палива, котельних), які забруднені різноманітними речовинами.

Промислові стічні води залежно від виду та концентрації забруднюючих речовин, а також від кількості стічних вод та місць їх утворення відводять або одним загальним потоком, або кількома самостійними потоками.

Так, у самостійні потоки об'єднують:

- слабкозабруднені промислові стічні води, які містять один або кілька видів забруднення;
- промислові стічні води, які містять токсичні сполуки;
- кислі або лужні стічні води;
- виробничі стічні води з неприємним *запахом*;
- дуже мінералізовані води;

- промислові стічні води, що містять масла, жири, нафтопродукти.

У разі відсутності чітко визначених видів забрудників усі промислові стічні води об'єднують в один потік. Практично чисті води від допоміжних операцій, як правило, відводять окремим потоком або транспортують разом із зливовими (дощовими) водами.

Об'єднуючи забруднені стічні води, слід враховувати можливість взаємодії різних вод з виділенням значної кількості газоподібних речовин (у тім числі, вибухонебезпечних продуктів), утворенням осадів, токсичних речовин.

Побутові стічні води, які утворюються на території підприємства, відводять та очищують окремо, якщо промислові стічні води за характером їх забруднення не потребують біохімічного очищення. Спільне відведення побутових і промислових стічних вод доцільне, якщо останні забруднені органічними речовинами, що піддаються біохімічній деструкції, та якщо концентрація токсичних забруднень у загальному потоці, що надходить у споруди біологічного очищення, не перевищує гранично допустимої концентрації (ГДК) для біологічного очищення.

За типом забруднень промислові стічні води можна розподілити на три групи:

1) води, забруднені переважно мінеральними домішками (стічні води підприємств, що виробляють мінеральні добрива, кислоти, будівельні вироби та матеріали, нафтопродукти, вуглевидобувних підприємств);

2) води, забруднені переважно органічними домішками (стічні води підприємств хімічної та нафтохімічної, переробної промисловості, виробництва полімерних плівок, матеріалів, каучуку);

3) стічні води, забруднені мінеральними та органічними домішками (нафтопереробна, нафтодобувна, нафтохімічна, легка, харчова промисловість, органічний синтез).

3.3.5 НЕГАТИВНИЙ ВПЛИВ ЗАБРУДНЕНЬ НА ЛІТОСФЕРУ

Переробка та використання мінеральної сировини супроводжується великою масою відходів та викидів.

Тверді відходи, що надходять у навколишнє середовище, поділяють на промислові, сільськогосподарські та побутові.

У свою чергу, промислові тверді відходи поділяються на кілька груп: металеві, неметалеві, комбіновані та складні. До металевих відходів належать стружка, обрізки та відходи, одержані при обробці металів, відходи ливарного виробництва. Ці відходи, як правило, йдуть на переробку, тому їх збирають, сортують за марками та видами металу. До неметалевих відходів належить відвали порожніх порід, зола, шлаки, відходи деревини, пластмаси.

Найбільша кількість відходів утворюються на підприємствах таких галузей:

- гірничої промисловості, гірничо-хімічної промисловості;
- чорної та кольорової металургії;
- металообробних галузей;
- лісової та деревообробної промисловості;
- теплових електростанцій;
- хімічної та суміжних галузей промисловості;
- цементний пил, відходи органічних виробництв;
- харчової промисловості;
- легкої та текстильної промисловості.

У сільському господарстві накопичується велика кількість пластмасової тари, старої гуми, сільськогосподарської техніки, що вийшла із ладу, спрацьованих деталей.

Величезна урбанізація на нашій планеті породила серйозну проблему утилізації викидів міського господарства (скло, металеві вироби, пластмаса, гума, дерево).

Накопичені тверді відходи захаращують великі ділянки землі, та, крім того, можуть завдати шкоди рослинам та живим істотам. Так, деякі відходи мають токсичні властивості, відходи фосфогіпсу, недогарка отруюють ґрунтові води. Відвали породи та галіту займають значні території на місцях добування вугілля та калійних добрив.

3.3.6 ВПЛИВ ЕНЕРГЕТИКИ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

Основна частина – близько 80 % світового виробництва електричної енергії у наш час виробляється за рахунок спалювання органічного палива (вугілля, нафти, газу).

Для енергетичного виробництва характерно те, що витрачені матеріальні ресурси повністю перетворюються у відходи, причому кількість відходів перевищує кількість витраченого органічного палива.

Електростанції скидають такі види стічних вод: води охолодження конденсаторів турбін, що викликають "теплове забруднення" водойм: регенераційні та промивні води від водопідготовчих установок та конденсатоочисток; води, забруднені нафтопродуктами; води від зовнішнього охолодження поверхонь нагрівання, що працюють на мазуті; відпрацьовані розчини після хімічного очищення та консервації обладнання; води системи гідрозоловидалення на ТЕС, що працюють на твердому паливі.

З охолоджувальною водою у водойми скидається велика кількість теплоти. Для того, щоб вплив теплоти не порушував нормальних умов у

водоймі, скидання стічних вод за санітарними нормами не повинні викликати підвищення власної температури водойми більш, ніж на 5°C влітку, та 3°C взимку.

При підготовці додаткової води для парових котлів витрачається велика кількість хімічних реагентів: луги, кислоти, вапно, коагулянти, які після використання утворюють стічні води. Ці води не містять токсичних домішок, але засолюють водойми, змінюють значення рН у воді, збільшують у ній концентрацію органічних домішок, що утворюють дефіцит кисню у водоймах, посилюють перебіг анаеробних (без доступу кисню) процесів з видаленням шкідливих продуктів (H_2S , CH_4).

Великою небезпекою для водойм є води, забруднені нафтопродуктами. Джерелами появи нафтопродуктів у стоках ТЕС є мазутогосподарство (за рахунок витікання масла з маслоохолоджувачів турбін та підшипників насосів), електротехнічні обладнання (трансформатори, кабелі) та допоміжні служби (депо, гараж, компресорна). Загальні витрати таких вод на великих ТЕС не перевищують 100 м³/рік при концентрації у них нафтопродуктів не вище 50 мг/кг.

При експлуатації ТЕС та АЕС не вдається повністю ліквідувати процеси накипоутворення, що змушує періодично робити внутрішнє очищення поверхонь нагрівання від відкладень. Задовільно очистити поверхню нагріву можна лише із застосуванням з цією метою спеціальних реагентів: лугів, органічних та неорганічних кислот, миючих препаратів, інгібіторів корозії. Загальна кількість вод, що скидаються при хімічній промивці, залежить від типу котлів та прийнятої технології промивання і може досягти 20 тис. т. на одне промивання. У відпрацьованих промислових розчинах реагенти складають 70...90 % домішок і до їх складу входить багато токсичних

речовин. У період зупинки та простою обладнання (котлів, турбін) вживаються заходи для захисту її від корозії, для чого, наприклад, котли наповнюються спеціальними розчинами, що перед пуском котлів у роботу повинні скидатись. Цей захід називається консервацією обладнання. "Залповий" характер скидання та різка зміна концентрації домішок у стічних водах після хімічного очищення та консервації обладнання надзвичайно ускладнюють організацію очищення самих стічних вод.

3.4 ХАРАКТЕРИСТИКА ВІДХОДІВ

Як відомо, мінеральна сировина являє собою складну суміш, що складається із різних сполук та включень. Концентрація тієї або іншої сполуки чи компонента в сировині визначають її придатність для виробництва цільового продукту. Для вилучення того чи іншого компонента із мінеральної сировини необхідно провести подрібнення, хімічну обробку, кристалізацію, упарювання, тобто здійснити технологічний процес. При цьому, разом із отриманням цільового продукту, утворюються відходи або залишки, які не являються кінцевими продуктами і в силу непостійності свого складу не можуть бути використані безпосередньо. Таким чином, відходи виробництва – це залишки, які отримують при технологічній переробці сировини, матеріалів чи напівфабрикатів в кінцеві продукти і не відповідають вимогам, що висуваються до готової продукції, і які після попередньої обробки (або без неї) можуть бути використані в іншому виробництві в якості сировини.

В ряді випадків отримані відходи є високотоксичними і небезпечними сполуками. Це, перш за все, відходи, що містять радіоактивні речовини, важкі метали, токсичні органічні сполуки, перед викидом чи захороненням яких необхідна їх ретельна обробка.

сфері виробництва, так і в сфері споживання. При чому, один із шляхів утилізації ВМР полягає у використанні їх в якості сировини для створюваних технологій, а інший – в додаванні їх до вихідної природної сировини з метою їх подальшої переробки.

3.4.1 КЛАСИФІКАЦІЯ ВІДХОДІВ

Підходи до системи класифікації відходів дуже різноманітні. Класифікують відходи за двома основними ознаками: джерелом утворення та напрямку використання. Схема класифікації за джерелом утворення включає декілька стадій, що показують, яким чином вторинні матеріальні ресурси (відходи виробництва і споживання) можуть бути перетворені в кінцеві продукти, які використовуються на тому ж підприємстві і в суміжних виробництвах, або, які підлягають складуванню і захороненню.

В основу класифікації відходів покладено метод проектного дослідження, який використовується для вибору способу виробництва будь-якого хімічного продукту. При цьому враховуються основні характеристики відходів, способи і місце переробки, продукти переробки і області їх використання.

Відходи, які отримують в хімічній промисловості, можна класифікувати або за агрегатним станом, або за методом їх утилізації. Найбільш загальноприйнятою і зрозумілою є класифікація за агрегатним станом.

Тверді відходи – це відходи, що отримують у вигляді порошків, пилу, злитків чи затверділої маси. До них відносять: недогарки, золу, частинки пилу і сажі, відходи пластмас і гуми, мінеральні металомісткі залишки після збагачення руд, органічні залишки, що розкладаються.

Рідкі відходи – це відходи, що майже повністю складаються із рідкої фази і містять розчинені у воді чи інших розчинниках солі, луги, кислоти, а також домішки зважених речовин. При чому кількість

зважених частинок не перевищує рівень, при якому відбувається їх осадження. Рідкі відходи – рухомі і мають легко перекачуватись насосами, що використовуються для транспортування рідин в хімічній промисловості. Концентрація розчинних речовин не повинна перевищувати границю розчинності, при якій відбувається їх кристалізація із розчину при звичайних умовах. До рідких відходів відносяться, перш за все, виробничі стічні води, які можуть скидатися в каналізацію без попередньої обробки на заводі; стічні води, забруднені токсичними і отруйними сполуками, які потребують спеціальної обробки (води, що містять кислоти, луги, хлориди, фториди, броміди, розчинені метали, токсичні органічні сполуки тощо); відпрацьовані органічні розчинники і органічні токсичні рідини (виробництво пестицидів).

Газоподібні відходи – це газові викиди промислових печей, сушильної апаратури, віддувочних апаратів, газові виділення хімічних процесів тощо. Сюди відносяться різні гази з інтенсивним запахом і що містять дисперсні тверді чи рідкі частинки у вигляді туману, а також містять NO_x , SO_2 , HCl , HF та ін., пара органічних речовин, пароповітряні суміші, забруднені токсичними домішками.

В окрему категорію слід також віднести відходи, що отримують у вигляді шламів, які не можна віднести ні до рідких, ні до твердих відходів. Зазвичай вони являють собою аморфні або дрібнокристалічні маси, що містять від 20 до 98 % мас. води і погано піддаються транспортуванню без попередньої обробки (сушіння, виморожування і т.д.). До цих відходів відносять залишки процесів фільтрації і седиментації, шлами, що отримані при нейтралізації чи спеціальній обробці рідких відходів, шлами чи мули, що отримані в процесі очищення фекальних стічних вод. До цієї категорії слід віднести смоли,

кислі і в'язкі гудрони, залишкові нафтопродукти, отримані в органічному синтезі.

Розглядаючи систему класифікації хімічних відходів, не можна не відмітити таку важливу їх характеристику як токсичність. За цією ознакою хімічні відходи можна поділити на:

- нешкідливі;
- токсичні;
- особливо токсичні.

Поняття «токсичність» включає ступінь впливу хімічних відходів на живу природу. Перш за все, це відноситься до людини, а потім до тварин і рослин. Практично всі хімічні відходи є токсичними, а їх вплив залежить від дози речовини, з якою контактує людина чи навколишнє середовище. Крім того, багато хімічних речовин мають здатність акумулюватися як в організмі, так і в навколишньому середовищі і тим самим посилюють свою токсичну дію з часом. Складування і захоронення хімічних токсичних відходів приводить до зникнення токсичних компонентів при випаровуванні і вимиванні в навколишнє середовище, де і відбувається їх циркуляція. Вочевидь, класифікуючи хімічні відходи, необхідно вказувати ступінь їх токсичності, для визначення якої необхідно знати хімічний склад, наявну концентрацію цих речовин в навколишньому середовищі, здатність до акумулювання і біологічної деградації. Токсичні і особливо токсичні слід віднести до особливої категорії «специфічних» відходів, що потребують особливих методів знешкодження перед їх викидом чи захороненням.

На рисунку 3.2 наведена схема класифікації хімічних відходів, що враховує їх агрегатний стан, хімічну природу і специфіку.

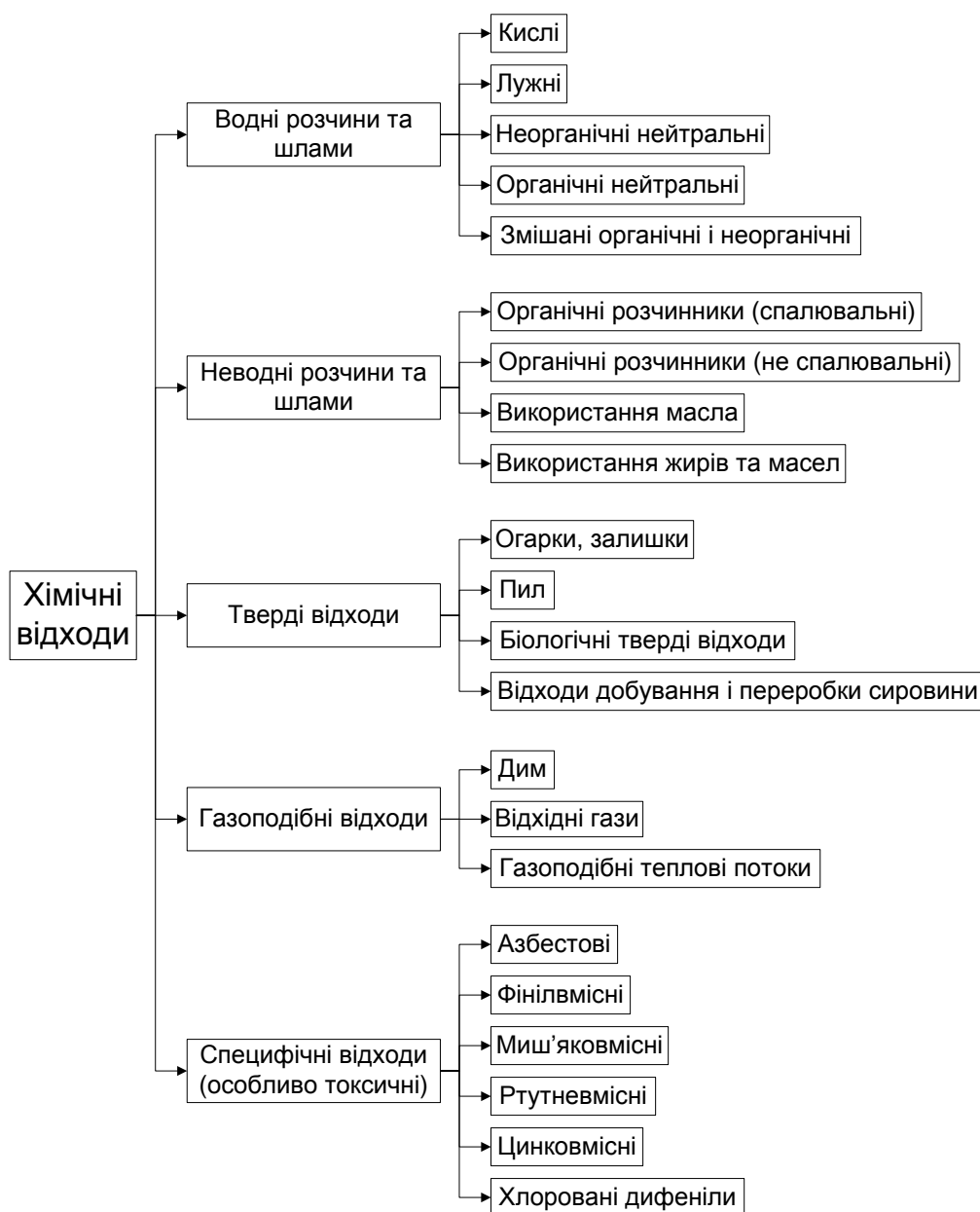


Рисунок 3.2 – Схема класифікації хімічних відходів [9]

3.4.2 МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ТА ЛІКВІДАЦІЇ ВІДХОДІВ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

В процесах утилізації або знешкодження відходів використовуються різноманітні фізичні, фізико-хімічні, біохімічні та інші відомі способи, що застосовуються в хімічній технології. Специфічні особливості і фізико-хімічні властивості відходів, що використовуються в якості вихідної сировини, потребують адаптації відомих методів і прийомів, що застосовуються до їх переробки.

3.4.2.1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ

На рисунку 3.3 наведена класифікація хімічних відходів за методами їх утилізації та ліквідації. В основі цієї класифікації закладений принцип, що визначає початкову і кінцеву мету переробки або ліквідації хімічних відходів.

В залежності від складу відходів та їх фізико-хімічних та механічних властивостей на першій стадії вибору раціонального шляху їх обробки необхідно визначити:

- 1) метод розділення фаз;
- 2) спосіб видалення окремих компонентів;
- 3) необхідність хімічної або біохімічної обробки;
- 4) можливість їх видалення без попередньої обробки.

Зазвичай одного конкретного способу утилізації чи ліквідації недостатньо, необхідно застосовувати їх в поєднанні. Наприклад, для первинної обробки – осадження, фільтрування, коагуляцію, флотацію, випарювання, для вторинної обробки – осадження за допомогою реагентів, для третинної обробки – сорбцію на активованому вугіллі, біологічну обробку, ультрафільтрацію тощо. В деяких випадках достатньо однієї операції, наприклад, розділення водно-органічного розчину шляхом дистиляції або випаровування.

Аналізуючи рисунок 3.3 можна побачити, що, якщо необхідно фазове розділення відходів, альтернативними методами можуть бути: осадження під дією гравітаційних сил, фільтрування, коагуляція – флокуляція, флотація, випарювання, центрифугування; для вилучення окремих компонентів – іонний обмін, сорбція, методи мембранного розділення (зворотний осмос, діаліз і електродіаліз, ультрафільтрація), випарювання, відгонка парою, екстракція розчинниками; для хімічної обробки – нейтралізація, осаджування, окисно-відновлювальні процеси, гідроліз, електроліз, спалювання, каталіз, фотоліз; для біологічної очистки – аеробна обробка в аераторах, біофільтрах, ставках і полях

зрошування і анаеробний розклад. В деяких випадках відходи не підлягають ніякій обробці, а видаляються шляхом закачування в море, складування в шламосховищах і на звалищах, закладання в підземні шари або спалюються.



Рисунок 3.3 – Схема класифікації хімічних відходів за методами їх утилізації та ліквідації [9]

3.4.2.2 СПОСОБИ ЛІКВІДАЦІЇ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

До сьогодення багато промислових відходів піддавались видаленню (чи ліквідації) з попереднім їх знешкодженням або без нього. Такий підхід до вирішення проблеми відходів застарів; ліквідації підлягають лише ті відходи, які практично не можуть бути використані чи перероблені на цільові продукти сучасними методами. Але в багатьох випадках в результаті фізико-хімічної обробки відходів, тобто вилучення із них окремих корисних компонентів, утворюються нові тверді або шламоподібні залишки, подальша переробка яких недоцільна. Таким чином, в технології переробки відходів заключною стадією процесу може бути ліквідація високотоксичної частини відходів

або кінцевого осаду, вилучення з якого корисних елементів практично неможливо.

З існуючих методів ліквідації відходів, які знайшли застосування в Україні та закордоном, можна відмітити звалища та шламосховища, санітарну земляну засипку, захоронення або закачування в глибокі підземні свердловини, спалювання та піроліз.

Звалища та шламонакопичувачі

Звалища представляють собою ділянки землі за містом, на яких майже безконтрольно зберігаються промислові та побутові відходи. Часто для зменшення об'єму відходів, що зберігаються, їх підпалюють. Такий метод зберігання відходів призводить до вкрай негативних наслідків, і в наш час заборонений законодавством в багатьох країнах світу, оскільки звалища є серйозним джерелом забруднення як повітряного, так і водного середовища. При зберіганні хімічних відходів на відкритих звалищах відбувається взаємодія компонентів відходів з вологою та киснем повітря, в результаті чого утворюються токсичні або шкідливі сполуки, що вилуговуються або поглинаються дощовими і поверхневими водами з подальшим потраплянням в річки та озера. Однак такі звалища промислових відходів все ще існують: це наземне складування галітових відходів, фосфогіпса, недогарків – відходу заводів з переробки піритової сировини; різні шлаки.

Шламосховища – це спеціально побудовані наземні споруди, що призначені для зберігання і відстоювання шламів. Зазвичай шламосховища обладнані спеціальною дренажною системою для відводу стічних вод, а їх дно і береги ізольовані водонепроникним шаром із ущільненої глини, полімерних матеріалів, бітума і т. д.; стічні води поступають в спеціальні відвідні канали чи в дренажну систему.

Такий метод зберігання також не є рішенням проблеми в цілому. Шламосховища – відкриті споруди, з поверхні яких постійно виділяються газоподібні речовини в атмосферу, а у випадку пошкодження дренажу чи ізоляційного шару – витік забруднених стічних вод. Крім того, води у будь-якому випадку потребують додаткові обробки на очисних спорудах перед скидом їх до каналізації.

Широке розповсюдження за кордоном отримала так звана санітарна земляна засипка відходів. Цей метод зазвичай застосовується для захоронення твердих відходів. При проектуванні таких санітарних земляних засипок необхідно враховувати об'єм відходів, їх склад і фізико-хімічні властивості; правильно обирати місце з попереднім вивченням складу ґрунту; вести контроль за станом (забрудненням) наземних і ґрунтових вод; здійснювати захист від токсичних газів, що виділяються при зберіганні відходів; проводити догляд за вмістом засипки (ущільнююча техніка, щоденна чи періодична засипка шаром землі); проводити кінцеве покриття звалища земляним шаром товщиною не менше 60 см.

Санітарну засипку відходів можна здійснювати як у спеціальні канали і підготовлені ями, так і шляхом наземного складування – формування буртів висотою від 2,5 до 14 м. Основною умовою експлуатації подібних звалищ є ущільнення відходів та їх щоденна засипка шаром землі. Так можуть бути ліквідовані відпрацьовані суспензії скрубберної очистки газів від SO_2 разом із золою електростанцій; при такому зберіганні відходів відбувається їх анаеробний розклад з виділенням CH_4 і CO_2 .

Затвердіння відходів

Захоронення токсичних хімічних відходів навіть на санітарних звалищах, що контролюються, неможливе без їх попередньої обробки.

Тому необхідне попереднє знешкодження відходів. Для цієї мети можна застосувати нейтралізацію, обробку одних відхідних потоків іншими з отриманням важкорозчинних сполук.

Найбільш розповсюдженим прийомом знешкодження хімічних відходів є їх затвердіння (імобілізацію), тобто перетворення токсичних компонентів в нерозчинні сполуки і формування легко транспортувальних блоків (агломератів), з яких токсичні домішки не можуть вимиватися. Цей прийом часто використовується для знешкодження особливо шкідливих і токсичних відходів, таких як радіоактивні, ртуттєвмісні відходи, що включають важкі метали, а також промислові шлами і осади, які погано транспортуються. Затвердіння промислових відходів гарантує їх безпечне зберігання і запобігає забрудненню ґрунтових вод.

Для перетворення відходів в нешкідливі затверділі блоки використовують технічні прийоми, засновані на додаванні до відходів наступних в'язучих компонентів: цемент, вапно та його похідні, бітум, парафіни, органічні полімери, силікатні матеріали та ін. Використовується також метод капсуляції відходів, коли токсичні відходи обволікаються інертною плівкою. При виборі необхідного методу для затвердіння мають бути прийняті до уваги об'єм відходів і ступінь їх токсичності; склад і фізико-хімічні властивості; витрати; наявність зв'язуючої основи; характеристика кінцевих продуктів.

Закачування відходів в глибинні горизонти

Іншим методом ліквідації відходів шляхом їх захоронення є закачування рідких відходів в глибинні горизонти. Закачування здійснюють через поглинальні свердловини нижче рівня ґрунтових вод у водні шари.

При виборі місця і об'єму свердловин необхідно враховувати:

- геологічні характеристики поглинального горизонту (пористість, проникнення, герметичність, що створюється верхніми шарами, графік сезонних коливань рівня підземних вод тощо);
- склад відходів (вміст суспендованих частинок, сірководню, SO_2 , мікрофлори тощо);
- рН розчину (діапазон варіювання $\pm 0,5$ від рН ґрунтових розчинів);
- необхідність прийняття заходів з захисту артезіанських джерел;
- необхідність контролю за експлуатацією свердловин.
- необхідність прийняття заходів щодо захисту артезіанських вод;
- необхідність контролю за експлуатацією свердловин.

3.4.2.3 ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ВИДАЛЕННЯ ВІДХОДІВ

Одним з найбільш прийнятних методів ліквідації відходів є їх спалювання або піроліз. Ці способи застосовують як для рідких, так і для твердих відходів. Використання піролізу або високотемпературного випалу дає можливість зменшити обсяг відходів десь на 85 %.

Основними перевагами методу спалювання в порівнянні з іншими методами ліквідації відходів є універсальність, можливість обробки будь-яких відходів, що не піддаються знищенню іншими шляхами, легкість автоматизації, можливість використовувати тепло відхідних газів, тобто утилізувати теплотворну здатність спаленої частини відходів, а залишок або золу після спалювання використовувати як добриво.

Для спалювання відходів використовують промислові печі різних конструкцій: камерні, шахтні, барабанні, циклонні і печі з псевдозрідженим шаром. Перспективним напрямком у цій галузі є використання вихрових і циклонних печей, а також комбінованих установок, що включають циклонні печі і печі з псевдозрідженим шаром. Для кожного конкретного випадку можливо удосконалення факельних

пальників печей, системи подачі відходів та видалення шлаку, методів обробки газів, що відходять, з подальшим використанням продуктів спалювання.

Розглянувши різні способи видалення (ліквідації) хімічних відходів, необхідно зробити висновок, що вибір того чи іншого методу для ліквідації відходів доцільно зробити тільки після того, як буде встановлено, що даний відхід не представляє цінності як сировина або джерело енергії. Вибір методу ліквідації відходів залежить від наступних факторів:

- обсягу і складу відходів;
- місця розташування заводу, що виробляє даний відхід (місто, сільська місцевість, концентрація промисловості, наявність природних або штучних водойм, наявність вільних ділянок землі та їх геологічні характеристики);
- забезпеченості заводу і району енергією (близькість джерел енергії);
- наявності стандартного устаткування;
- транспортних можливостей.

Кожен з відомих методів ліквідації відходів володіє своїми перевагами і недоліками. Для попереднього аналізу існуючих методів у таблиці 3.6 наведено їх основні переваги і недоліки.

3.5 СТАН ТА ЗАХОДИ ЩОДО ЗМЕНШЕННЯ ВМІСТУ ВІДХОДІВ У ШЛАМОСХОВИЩАХ

В Україні існують потужні підприємства кольорової металургії, в яких відходи з видобутку та переробки сировини становлять 1,5 млн. м³/рік, а загальна кількість вироблених – 20 млн. тон. До них належать: Запорізький алюмінієвий комбінат (ЗалК), Дніпродзержинський хімзавод (ДХЗ) з відходами уранового

Таблиця 3.8 – Характеристика методів ліквідації хімічних відходів [9]

Метод ліквідації (зберігання)	Переваги	Недоліки
Санітарне захоронення	Землю можна використовувати, якщо дотримані всі необхідні заходи обережності Якщо проводиться попередня обробка відходів, то немає ризику забруднення поверхневих і ґрунтових вод. Не вимагає ізолюючого шару, коли відходи знешкоджені	Потрібні незайняті земельні площі Є потенційна небезпека забруднення вод у випадку стійких хімічних відходів або у разі руйнування ізолюючого шару. Пов'язано із застосуванням дорогих і не завжди доступних ізоляційних матеріалів
Шламосховища	Відносно недорогий метод	Вимагає наявності великих земельних ділянок. Земля не може бути використана. Потенційне джерело забруднення вод і повітря. Вимагає застосування дорогих і не завжди доступних ізоляційних матеріалів
Спалювання	Ефективний для знешкодження токсичних сполук. Не потребує використання земельних ділянок	Відносно дорогий. Вимагає додаткової витрати палива. Утворюються залишки, що вимагають складування. У процесі горіння утворюються вторинні забруднюючі речовини
Підземне захоронення	Не потребує використання поверхні землі	Вимагає специфічних геологічних умов. Може бути джерелом неконтрольованого забруднення підземних вод в майбутньому
Спуск в вершневі водойми	Відносно недорогий. Не вимагає використання землі	Потенційне джерело забруднення водойм. Економічно недоцільний, якщо немає поблизу водойм
Захоронення в океан	Недорогий. Не потребує використання землі	Призводить до деградації океанів і прибережних зон у разі неконтрольованого скидання відходів. Чи не економічний у випадку віддаленості від океану

виробництва, Дніпровський алюмінієвий завод (ДАЗ), Миколаївський глиноземний завод (МГЗ). Надзвичайну небезпеку становлять шламосховища цих підприємств, модернізація яких не проводилась вже

багато років, а відходи від їх виробництв (зокрема, червоні шлами МГЗ 1,2 млн. тон/рік) накопичуються і складаються в шламосховищах.

Миколаївський глиноземний завод – найбільше в Україні й одне з найбільших у Європі підприємства кольорової металургії. Основна продукція МГЗ: глинозем металургійний, гідроксид алюмінію, галій, ливарна продукція в асортименті, кек глиноземний. Основним фактором небезпеки на заводі є шламосховища №1 та №2 (рис. 3.4).



1 – МГЗ; 2 – шламосховище №1; 3 – шламосховище №2

Рисунок 3.4 – Схема розташування МГЗ та його шламосховищ

Шламонакопичувач №1 представляє собою штучно створену ємність загальною площею 188 га, призначену для складування шламу та освітленої зворотної води з урахуванням атмосферних опадів. Обсяг накопичення червоного шламу (глиноземного виробництва), що утворюється в термічних процесах металургії алюмінію станом на 01.01.15 р. перевищує 26 млн. тон. Шламосховище відноситься до гідротехнічних споруд наливного типу і класифікується як гідродинамічно небезпечне. В урядовому рішенні про будівництво МГЗ передбачалась повна його переробка з початком експлуатації заводу, але це не було здійснено. Шламосховище вже близьке до наповнення і проблема вторинного використання шламу стоїть дуже гостро. На

сьогоднішній день воно експлуатується як технологічна водойма оборотного водопостачання.

Шламонакопичувач № 2 представляє собою штучно створену ємність загальною площею 112 га, призначену для «сухого» складування червоного шламу. Ємність споруди – 27,8 млн. м³, термін експлуатації – 24,9 роки. Шламосховище з 2008 року експлуатується за своїм прямим призначенням і заповнене приблизно на 15 %.

Обидва шламосховища є екологічно небезпечними об'єктами. Чинниками небезпеки є:

1) потенційна можливість руйнування основної дамби шламосховища №1 внаслідок понаднормативної експлуатації як технологічної водойми, зміни клімату, невизначеного терміну зберігання накопиченого червоного шламу;

2) забруднення фільтраційними водами шламосховища №1 Бузького лиману внаслідок їх неповного уловлювання;

3) забруднення атмосферного повітря лужними випаровуваннями шламової пульпи від щламосховищ №1 і №2;

4) забруднення і погіршення якості ґрунтів;

5) забруднення атмосферного повітря і ґрунтів пилом червоного шламу від щламосховищ №1 і №2.

Вказані фактори небезпеки є реальними і підтверджуються практикою експлуатації шламонакопичувачів. Так, в 2003 році було зафіксовано вихід фільтраційних вод на низовому відкосі огорожувальної дамби шламонакопичувача №1. В 2011 р. спостерігалось пиління червоного шламу з шламосховища №2 внаслідок несприятливих метеорологічних умов. 11 та 24 лютого 2011 року - внаслідок несприятливих метеорологічних умов (низька вологість та температура повітря, шквалисті пориви вітру), виникла подія, пов'язана з масштабним та тривалим забрудненням атмосферного повітря пилом

червоного шламу в зоні розташування шламосховища №2 Миколаївського глиноземного заводу. 26 січня 2012 року було зафіксовано факт пиління червоного шламу на шламосховищах №1 та №2 ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» (в межах санітарно-захисної зони). Проектними рішеннями будівництва шламосховища №2 у частині запобігання забруднення атмосферного повітря заходів щодо недопущення виникнення зазначеної позаштатної ситуації не було передбачено.

Для запобігання виникнення подібних екологічно небезпечних ситуацій керівництвом глиноземного заводу, відповідними державними органами вживаються необхідні заходи:

- 1) відкачування і повернення фільтраційних вод в шламонакопичувач;
- 2) вдосконалення системи зволоження дамб і пляжів шламонакопичувачів;
- 3) рекультивація окремих ділянок шламосховищ;
- 4) розпушування пляжів шламонакопичувачів спеціальною технікою;
- 5) впровадження заходів зі скріплення поверхонь пляжів рослинністю.

При проведенні оцінки екологічного ризику необхідно враховувати взаємовплив запобіжних заходів. Так, наприклад, додаткове зволоження шламосховища №2 під час кліматичних катаклізмів може призвести до руйнування дамби. Висадка очерету південного як засобу, який запобігає пилінню, може призвести до руйнування протифільтраційного екрану коренями рослин. Тому комплексність оцінки екологічної безпеки таких складних об'єктів, як шламосховища, виходять на перший план.

Оскільки в урядовому рішенні про будівництво МГЗ передбачалась повна його переробка з початком експлуатації заводу, але це не було здійснено, тому шламосховище вже близьке до наповнення і проблема вторинного використання шламу стоїть дуже гостро.

Боксит, який переробляє МГЗ, складається з гідроксидів алюмінію (гібсит, беміт, аморфні гідроксиди алюмінію) та феруму (гетит, алюмогетит, гематит, дисперсний гематит) і мінералів (каолініт, кварц, циркон, рутил, анатаз, пірит). Технологічна схема переробки бокситу включає подрібнення його в кульових млинах у присутності концентрованого лужного розчину з додаванням гідроксиду кальцію у вигляді вапняного молока. Одержану пульпу pompують на подальшу переробку. Вилуговування алюмінію з бокситу здійснюється в автоклавах з механічним перемішуванням. Пульпу після сепарації спрямовують до апаратів згущення і промивки, де алюмінатний розчин відділяється від шламу. Останній, після шестиразового промивання потрапляє до шламосховища.

До лужно-алюмінатного розчину алюміній потрапляє у вигляді розчину алюмінатів, але частина металу сполучаються з розчиненим в лугах кремнеземом і створює нерозчинний у лугах гідроалюмосилікат натрію, який переходить до шламу. Мінерали титану, феруму і цирконію хімічно інертні в цих умовах і, відповідно, також потрапляють до шламу. Кальцит частково змінюється і переходить до алюмінатного розчину, або до шламу.

В процесі зберігання в шламі відбуваються зміни під впливом лужної технічної води рН 11...13, а також оксиду вуглецю (IV) і кисню повітря. Хімічні перетворення в шламі значно активізуються з ростом температури повітря, яка у літні місяці може досягати 50 °С. Основні активні фази байєрівського шламу – гідросилікати кальцію (нозеан і канкриніт), які під впливом вуглекислого газу через 1...3 роки

розкладаються на гідрокарбоалюмінат кальцію і аморфний кремнезем. На активність цього процесу впливає кількість кремнезему в гідросилікатах, який його уповільнює, і наявність ізоморфних домішок феруму і титану. При підвищеній температурі гідрокарбоалюмінат кальцію розкладається на карбонат кальцію і гідраргіліт. Алюмогетит і гематит у лежалому шламі практично не змінюються.

Ключ до вирішення питання накопичення червоного шламу – це розробка комплексної технології утилізації, яка використовує червоний шлам або перетворює його на вторинний ресурс.

Методи утилізації та використання червоного шламу, відповідно з унікальними фізичними і хімічними властивостями червоного шламу, можна розділити на три категорії:

1. відновлення компонентів корисних металів у червоному шламі;
2. повторне використання червоного шламу в якості сировини;
3. застосування червоного шламу для охорони навколишнього середовища, наприклад, як адсорбенту для очищення води.

Глобальні запаси "червоних шламів", що зберігаються в даний час в наземних накопичувачах, оцінюється більш ніж в 2,7 млрд. тонн, з щорічним приростом близько 120 млн. тонн на рік (рис. 3.5). У майбутньому це буде викликати все більшу напруженість щодо стану навколишнього середовища. Цей великий потік відходів при переробці бокситів зберігається в окремих місцях, на яких він складається, ретельно контролюється і регламентується строгими нормативними актами. Незважаючи на недоліки, пов'язані з таким зберіганням "червоного шламу", тим не менш, це є кращим рішенням, виходячи із балансу економічних, екологічних і соціальних аспектів. На жаль, шламосховища відходів переробки бокситів, як правило, знаходяться на значній відстані від промислової бази, де можлива утилізація шламів.

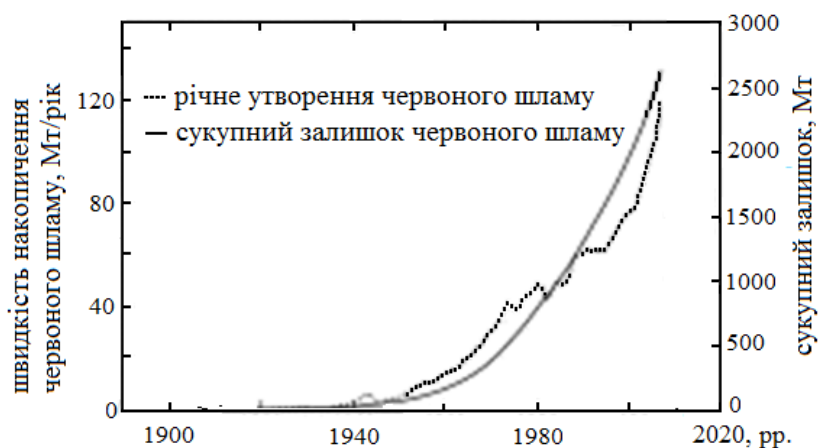


Рисунок 3.5 – Річне утворення "червоного шламу" у світі і його сукупний залишок⁶

Дослідниками з Росії, Угорщини, Америки та Японії були проведені експериментальні дослідження з виробництва феруму із червоного шламу. А дослідники з Китаю виготовили сталь безпосередньо із феруму, вилученого із червоного шламу. Підвищення ступеню вилучення феруму з червоного шламу (до 86 %) можливе шляхом застосування технології магнітного розділення червоного шламу. Китайські науковці досліджували основні закономірності магнітного розділення червоного шламу та визначали параметри процесу магнітної сепарації. Одним із способів використання червоних шламів є відновлення рідкоземельних елементів у червоному шламі. Так, розроблено спосіб для відновлення та вилучення скандію, урану і торію з глинистої суспензії червоного шламу шляхом адсорбції рідкоземельних металів іонами з регенерацією металів із смоли (до 50% за скандієм). Запропоновано спосіб відновлення скандію з червоного шламу, отриманого в процесі Байєра, методом кислотного розчинення, з інтенсивністю вилуговування скандію більш ніж на 80%. Червоний шлам випалювали, щоб видалити воду і потім витравлювати Sc з розчином низько концентрованої сульфатної кислоти, в результаті

⁶ Li, W.D. New Separation Technology Research of Iron from Bayer Progress Red Mud; Central South University Library: Changsha, China, 2006.

чого домішки залишаються в залишках. Можливе отримання іонів металів Ti, Sc, Fe і Al методом двократного вилуговування кислотою з червоного шламу. Досліджено, що екстракцією Sc з червоного шламу можна отримати кінцевий продукт чистотою 95 % за допомогою хлористоводневої кислоти як витравлюючого агента, при співвідношенні рідина-тверда речовина 5:1, температурі реакції 60 °C і часі реакції 1 година.

Враховуючи особливості хімічного і мінерального складу червоного шламу, його доцільно використовувати в чорній металургії, як ферумвмісну сировину в доменному процесі, а також як добавку при виготовленні обкотишів із залізорудного концентрату. В обох випадках необхідне попереднє видалення з червоного шламу баластних домішок (кремнезему і глинозему) і підвищення вмісту оксидів феруму. Для цього використовують обробку шламу концентрованими лугами при температурі вище 100°C. Для зниження вмісту лугів у відфільтрованому і промитому червоному шламі використовують його каустифікацію оксидом (гідроксидом) кальцію в автоклаві за тиску 0,3...2,0 МПа. Для активізації очищення шламу від лугів каустифікація може бути проведена в присутності гумінової кислоти. При цьому утворюються гумати лужних металів, які легко відокремлюються від шламу. Як добавку, що містить гумінову кислоту, використовують вугілля. При підготовці шламу до металургійної переробки потрібно його зневоднити, шляхом змішування шламу з негашеним вапном. Основна операція металургійної переробки червоного шламу – відновлювальний випал, який може здійснюватись при співвідношенні шламу і відновника (газовий кокс, вугілля) у пропорції 3:1.

В будівельній промисловості червоний шлам можна застосовувати для виробництва цементу, будівельної кераміки (цегла, керамічна плитка), стінових матеріалів, при будівництві доріг, а в якості в'язучої домішки – в цементно-глинистих композиціях. Відомі дослідження у

виробництві цементу з використанням червоного шламу, золи, вапна і гіпсу в якості сировини. Використання червоного шламу не тільки знижує споживання енергії у виробництві цементу, але також покращує початкову міцність цементу і стійкість до сульфатної атаки. Вивчено використання червоного шламу в якості стабілізатора цементу. Досліджено можливість і доцільність виробництва цементу з червоного шламу в якості компонента сировини портландцементу. У Китаї були проведені дослідження з виробництва цементу з червоного шламу із вмістом сполук алюмінію. Проводили дослідження із шлаком та червоним шламом, активованим твердим лужним активатором, в результаті чого отримали модифікований червоний шлам з високою міцністю на стискання та відмінною стійкістю до корозії при використанні в формувальній масі до 30 % червоного шламу. Додаток червоного шламу до вихідної суміші сприяє покращенню якості цементу.

У теперішній час МГЗ відвантажує на цементні заводи 50...60 тис. т червоного шламу на рік, потенційний об'єм поставок становить 400...450 тис. т на рік. Але у виробників цементу існують додаткові вимоги до складу шламу, пов'язані з обмеженням загального вмісту лугу і водорозчинних сполук. Крім того, вміст Fe_2O_3 має перевищувати 50 %, проте конкретні нормативи на обмеження хімічного складу червоного шламу для цементної промисловості поки що відсутні.

Виробництво цегли з шламу останнім часом було реалізовано у Німеччині. Червоний шлам у кількості 10...50 % змішують із глиною, пресують і обпалюють. Аналогічні роботи проведені в Угорщині. Температура випалу становить 950...1250°C. В шихті окрім шламу 51...90 %, використовують добавки кварцового піску, вулканічних порід, силікатного шламу, а також пластичної глини 7,5...15 %. Як альтернатива традиційній сировині, що використовується у виробництві цегли, використання червоного шламу може не тільки

знижити вартість сировини, але і має велике екологічне значення. В світовій практиці показано можливість виробництва вогнестійкої цегли, декоративної цегли з чорними гранулами та керамічного кахелю на основі червоного шламу. Оскільки в червоному шламі та золі відновлюється до 70 % та 80 % активних компонентів SiO_2 та CaO , то ці відходи є ідеальною сировиною для виробництва вогнестійкої цегли з міркувань вартості та продуктивності.

Також червоний шлам може бути використаний як зміцнювальна добавка при виробництві залізорудних обкотишів замість дефіцитного лужного бентоніту. Добавка 3 % шламу приблизно ідентична добавці 1 % бентоніту. При цьому обкотиші збагачуються ферумом на 0,23 %, що еквівалентно підвищенню продуктивності доменної печі на 0,6 % і зменшенню питомої витрати коксу на 0,2 %. Проте показано, що при використанні червоного шламу МГЗ погіршуються фізико-хімічні й механічні властивості обпалених обкотишів, ускладнюються умови їх виробництва.

На основі червоного шламу, кварцового піску, флюориту, манганвмісних та хромвмісних відходів успішно виробляють декоративні матеріали з чорного скла, які мають хороші механічну міцність, хімічну стійкість та оптичні властивості.

Пінобетон є новою тенденцією у виробництві пористих будівельних матеріалів, які мають вагомі переваги, такі як теплоізоляція, вогнестійкість, сейсмостійкість, і виготовляється з вапняних і кременистих матеріалів. Пінобетон з червоного шламу, розроблений з використанням 15 % цементу, 12...15 % вапна, 35...40 % червоного шламу і 33...35 % кварцового піску за своїми властивостями відповідає найнижчому рівню інтенсивності на міцність бетонного блоку, а технологія його виробництва не відрізняється від виробництва інших пінобетонів.

Для ПВХ (полівінілхлориду), червоний шлам є не тільки наповнювачем, який має армуючий ефект, але також є й ефективним і дешевим термостабілізатором, забезпечуючи заповнення продуктів ПВХ з відмінними антивіковими властивостями. Його термін служби вище в 2...3 рази, ніж звичайні вироби з ПВХ. Водночас, текучість червоного шламу краща, ніж інших наповнювачів, тому і технологічні властивості пластику на його основі покращені. Композитні пластмаси, виготовлені із червоного шламу, мають вогнезахисні властивості, і можуть бути використані як пластикові сонячні водонагрівачі та будівельні профілі.

При виготовленні зі шламу кераміки у виробі утворюються пружні деформації, що призводить до утворення тріщин, а добавка бентоніту дозволяє запобігати цьому. Водопоглинання керамічних виробів, отриманих з суміші глини і шламу, помітно зменшується зі збільшенням вмісту глини в суміші і підвищенням температури обпалення. В цілому, воно значно нижче у порівнянні з відповідним показником виробів з чистого шламу. Використання червоного шламу в складі керамічних мас методом напівсухого пресування виявилось недоцільним. Вивчення можливості використання шламу для виготовлення стінових матеріалів з керамічних мас, проведене на МГЗ, показало, що його максимальний вміст у суміші не повинен перевищувати 5...10 %.

Червоний шлам використовується також у складі поглиначів для видалення сірки з промислових газів. У цьому випадку його змішують з алюмінатом натрію і піддають одержану суміш термообробці і помелу.

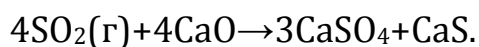
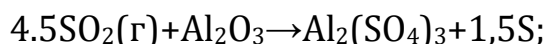
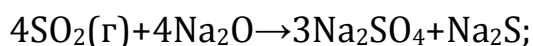
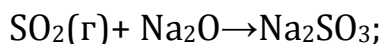
Червоний шлам може бути використаний як меліорант ґрунту і добриво, яке містить широкий спектр мікроелементів. Внесення певних його доз у солонцеві ґрунти позитивно впливає на ріст і продуктивність гречки, ячменю й кукурудзи, на врожайність цукрового буряку і вихід з нього цукру. Червоний шлам більш ефективний меліорант в засолених ґрунтах південних регіонів України у порівнянні з фосфогіпсом. Він

також сприяє закріпленню кальцію в обмінно-грунтовому комплексі, утворюючи органо-мінеральні сполуки з колоїдами ґрунтів. Останнє перешкоджає витісненню кальцію з обмінно-грунтового комплексу іонами натрію при засолоненні-осолонцюванні ґрунтів. Але, незважаючи на позитивний вплив червоного шламу на якість та врожайність ґрунту, його використання не завжди є доцільним, особливо на техногенно забруднених ґрунтах. Шлам містить підвищену кількість важких металів, частина яких має значну міграційну здатність, що може негативно вплинути на ґрунтову мікрофлору, сприяти забрудненню сільськогосподарської продукції. Особливо слід відзначити наявність у шламі рухомих форм алюмінію, що є наслідком переробки бокситу методом Байєра. Відомо, що надлишковий вміст алюмінію в організмі може викликати комплекс розладів центральної нервової системи. Відсутність у складі червоного шламу азоту, калію та інших біологічно важливих елементів значно зменшує його цінність як мінерального добрива.

Червоний шлам має позитивний вплив на ґрунти навколишнього середовища, забруднених важкими елементами металів. Одним з пояснень механізму є те, що червоний шлам може поглинути іони важких металів та металів зі змінною валентністю, таких як Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} , Co^{3+} і Hg^{2+} з утворених оксидних сполук. В основі іншого механізму зв'язування важких металів є реакція осадження карбонату в червоному шламі з іонами важких металів, що викликає осадження останніх. У свою чергу, активність і реакційна здатність іонів важких металів у ґрунті зменшується, мікробна активність та ріст рослин підвищується.

Встановлено можливість поглинання активованим червоним шламом близько 18 % газових викидів SO_2 від загального обсягу, що викидаються у виробництві. Швидкість зв'язування SO_2 спочатку 100 %,

після 10 циклів зменшується до 94 %. Адсорбція SO_2 на червоному шламi відбувається за рахунок хiмiчної реакцiї i фiзичної адсорбцiї i вимагає малих розмiрiв частинок (50 % часток розмiром менше 45 мкм) i велику питому площу поверхнi (10...20 м²/г) для пiдвищення швидкостi i глибини хiмiчної реакцiї. Механiзм сорбцiї можна представити наступним чином:



Дослiджено адсорбцiйну ємнiсть червоного шламу, обробленою кислотою, по вiдношеннi до йонiв F^- i NO_3^- з метою зниження рН червоного шламу. Виявлено вплив температурної активацiї та кислотної обробки на ефективнiсть поглинання червоним шламом iз стiчних вод барвника метиленового синього, досягнуто пiдвищення ступеня поглинання приблизно в 5 разiв.

Вагомим недолiком червоного шламу, який ускладнює його використання, є висока вологiсть – до 80 %. Iснуючi технологiї зневоднення шламу енерговитратнi i малоефективнi. Крім того, при розробцi стандартiв i технiчних нормативiв на шламопiдготовку, транспортування i використання шламу слiд враховувати, що при вологостi 8...12 % сухий шлам зазнає дефляцiї (вiтрового виносу).

Отже, аналізуючи основнi шляхи утилізацiї червоного шламу, можна видiлити основнi перспективнi напрямки: використання вiдходiв глиноземних виробництв в якостi вторинної сировини, а саме для зв'язування важких металiв, барвникiв та сiрковмісних сполук пiсля кислотної активацiї червоних шламiв та їх термообробки. Реакцiйна здатнiсть оксидних сполук в червоному шламі сприяє мобiлізацiї та адсорбцiї йонiв важких металiв, таких як Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} i Cd^{2+} з

води та ґрунтів, тим самим знижуючи ступінь забруднення об'єктів дослідження.

Оскільки червоний шлам МГЗ містить велику кількість феруму, в першу чергу, його доцільно використовувати як сировину для отримання реагенту коагуляційного очищення води. Це забезпечить значну економію сировини, матеріалів, енергетичних ресурсів, зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище, а також забезпечить технологію водоочищення ефективним та недорогим коагулянтном. Відповідні технології розроблені на кафедрі ТНР та ЗХТ НТУУ "КПІ".

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Наведіть класифікацію і характеристику сировини.
2. Твердість води: поняття та види твердості води.
3. Надайте визначення поняттю «Каналізація».
4. Надайте класифікацію матеріальних промислових забруднень.
5. Охарактеризуйте поняття "кислотні дощі". Наведіть хімізм їх утворення.
6. Охарактеризуйте основні типи забруднень атмосфери.
7. Окиснюваність: поняття та типи, розмірність.
8. Сформулюйте принцип за яким поділяються на групи природні води.
9. Вкажіть фактори від яких залежить шкідливий вплив пилу на організм людини.
10. Наведіть та опишіть групи показників якості води.
11. Надайте класифікацію енергетичних забруднень.
12. Опишіть класифікацію промислових твердих відходів.
13. Наведіть основні методи очищення води.

РОЗДІЛ 4 ХІМІЧНІ РЕЧОВИНИ ТА РЕАКЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

4.1 ХІМІЧНІ РЕЧОВИНИ ТА РЕАКЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА СІРКОВМІСНОЇ ПРОДУКЦІЇ

4.1.1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СІРКИ

Сірка належить до р-елементів VI групи періодичної системи (разом з киснем, елементами підгрупи селену Se, телуру Te і полонію Po).

Ці елементи називають халькогенами (від грецького "мідь та народжений"). Це зумовлено тим, що більшість мідних руд складається зі сполук, які вміщують сірку та невелику кількість селену, телуру (халькозит Cu_2S , халькопірит CuFeS_2).

Сірка відносно поширений елемент на Землі: її вміст становить 0,03%_{мол.} або 0,05 – 0,1%_{мас.} Вона трапляється у вільному стані (самородна сірка), але основна її маса зосереджена у вигляді мінералів, які належать до двох основних груп – сульфідних і сульфатних:

- Залізний колчедан (пірит) FeS_2 , свинцевий блиск (галеніт) PbS , цинкова обманка (сфалерит) ZnS , кіновар HgS ;
- Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангідрит CaSO_4 , глауберова сіль (мірабіліт) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, барит BaSO_4 , гірка сіль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Сполуки сірки містяться також у горючих копалинах: нафті, природному газі (H_2S), морській воді (Na_2SO_4 , MgSO_4).

Сірка входить також до складу біологічних тканин усіх рослин і тварин. У рослинах сірка накопичується переважно в насінні та листі. Капуста містить 0,8 % S. У тварин – переважно у шерсті до 4 %, кігтях, рогах і ратицях.

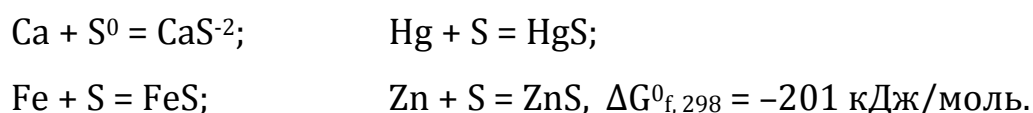
Сірка входить до складу білків (амінокислоти):

- Цистеїн $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$;
- Цистин $(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})_2$;
- Метіонін $(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})$.

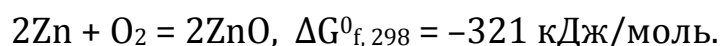
Специфічні запахи часнику, цибулі, гірчиці, капусти зумовлені наявністю органічних сполук сірки.

4.1.2 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СІРКИ

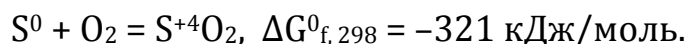
Сірка – досить активний неметал. Вже за кімнатної температури сірка здатна окиснювати більшість активних металів і ртуть, під час нагрівання – й інші прості та складні сполуки. У цих реакціях утворюються сульфіді – бінарні сполуки сірки, в яких вона має ступінь окиснення –2:



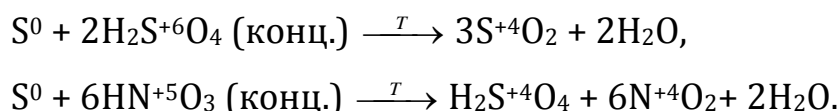
Порівняно з киснем сірка – слабкіший окисник. Про це свідчать менші від’ємні значення стандартних енергій Гіббса утворення сульфідів порівняно з відповідними оксидами:



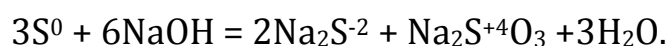
На відміну від кисню сірка здатна легко окиснюватися різними окисниками та набувати характерних для неї позитивних ступенів окиснення. Так, вона горить у повітрі:



Її можна окиснити під час нагрівання концентрованими сульфатною або нітратною кислотами:



У гарячих розчинах лугів сірка диспропорціонує:



Сірка у вигляді простої речовини виявляє окисно-відновні властивості (подвійність): характерний приклад – реакції самоокиснення–самовідновлення (диспропорціювання), де атом сірки одночасно виступає у ролі і окисника, і відновника:



В реакції з лугом сірка виконує роль й окисника, й відновника, а луг – роль середовища, в якому перебігає реакція. Сульфід натрію є відновленою формою окисника, Na_2SO_3 – окисненою формою відновника, а вода – продукт обміну.

Для розставлення коефіцієнтів вказують стрілкою число приєднаних окисником й відданих відновником електронів і відповідне число ставлять у якості коефіцієнтів.

Окисно-відновною подвійністю володіють усі речовини, в яких елемент має проміжний ступінь окиснення. Зокрема, цією властивістю володіють сірка і всі сполуки сірки зі ступенем окиснення +4.

Відмічаємо також, що всі сполуки з елементом з гранично низьким ступенем окиснення (для сірки – це -2) можуть бути в окисно-відновних реакціях тільки відновниками (H_2S , сульфід), а з гранично високим – тільки окисником (SO_3 , H_2SO_4 конц.).

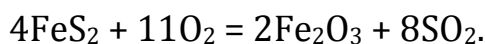
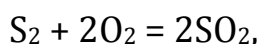
В нормальному стані у атома сірки 2 неспарених електрона. Як активний неметал сірка при взаємодії з металами і воднем приєднує 2 електрона і набуває від’ємний (негативний) ступінь окиснення -2. За рахунок послідовного збудження електронів при взаємодії з більш електронегативним елементом (O_2 , F_2) сірка утворює сполуки з позитивними ступенями окиснення (+4, +6) [6].

+6 SO_3 , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , SO_2Cl_2 (оксогалогенід – хлористий сульфуріл), KHSO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (дисульфат, піросульфат);

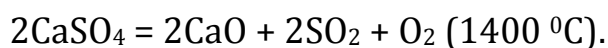
- +4 SO_2 , H_2SO_3 , SOCl_2 (хлористий тіоніл, тіонілхлорид), Na_2SO_3 , KHSO_3 ;
- +2 SCl_2 (нестійкий, легко розкладається; нехарактерний ступінь окиснення);
- +1 S_2Cl_2 (нестійкий, легко розкладається; нехарактерний ступінь окиснення);
- 0 S_8 ;
- 1 H_2S_2 , Na_2S_2 , FeS_2 (полісульфіди, персульфід заліза);
- 2 H_2S , Na_2S .

4.1.3 СІРКА І СІРКОВМІСНІ РЕЧОВИНИ В ПЕРЕРОБЦІ

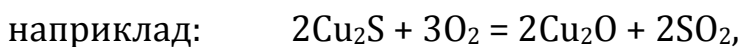
У промисловості сірка і сірковмісні речовини найчастіше, по-перше, переводять або вони самі (як небажаний продукт, «топкові гази») переходять у SO_2 :



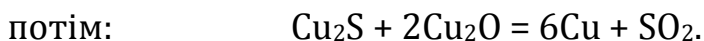
Сировиною для виробництва SO_2 є також гіпс (фосфогіпс):



SO_2 утворюється при пірометалургійній переробці сульфідних руд кольорових металів:



халькозин, «мідний блиск»

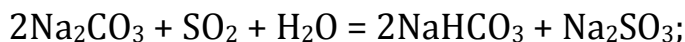


З SO_2 , що тим чи іншим чином утворюється, поводяться по-різному: більш-менш концентрований 7...12 % оксид сірки (IV) йде на переробку в SO_3 , а потім – в сульфатну кислоту:

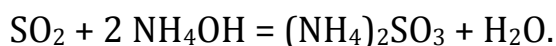
Низькоконцентрований (викидний) SO_2 треба вловлювати, знешкоджувати з екологічних чинників.

4.1.4 МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНОГО (ВИКИДНОГО) SO₂

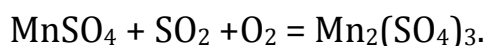
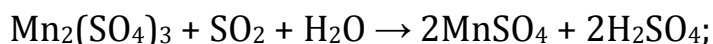
1. Сульфїт-гїдросульфїтний метод (Wellman-Lord process):



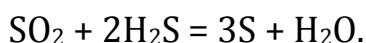
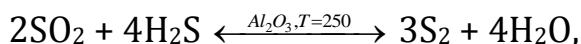
2. Амїачний спосїб:



3. Кислотно-каталїтичний спосїб:



4. Спосїб Клауса:



4.2 ХІМІЧНІ РЕЧОВИНИ ТА РЕАКЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА СПЛУК ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ

4.2.1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АЗОТУ

Нїтроген – один з не багатьох елементів, який міститься у вільному стані, головним чином, у повітрі 75,6 %.

Досить часто вільний Нїтроген входить до складу природних газів. Дуже рїдко зустрічається в земній корі у вигляді NaNO₃, ще рїдше KNO₃, Ca(NO)₂.

Відкрив азот у 1772 р. англ. вчений Резерфорд та майже одночасно Шееле, Дж. Пристлі, Кавендіш і Лавуазьє, які першими побачили в цьому газі самостійний елемент.

У природі існує 2 стабільних ізотопи Нітрогену N^{14} , N^{15} .

За звичайних умов азот хімічно інертний. Одержують його ректифікацією повітря. Нітроген входить до складу білків у вигляді аміногруп.

В атмосфері азоту продукти зберігаються досить довго, бо газ малоактивний.

Завдяки високій електронегативності Нітроген утворює численні сполуки, в яких має ступені окиснення -3, -2, -1, причому найнижчому з них відповідає заповнення електронної оболонки його атома до стійкої конфігурації інертного газу неону. До таких сполук належать нітриди та водневі сполуки Нітрогену (аміак, гідразин, гідроксиламін та їхні похідні). У разі сполучення з більш електронегативними елементами (фтор, кисень) ступені окиснення Нітрогену становлять +1, +2, +3, +4, +5. До таких найважливіших сполук Нітрогену належать його кисневмісні сполуки — оксиди, кислоти, солі.

За звичайних умов азот — це безбарвний газ, що має низькі температури плавлення ($-210\text{ }^{\circ}\text{C}$) і кипіння ($-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), без запаху, погано розчиняється у воді (за нормальних умов у 100 об'ємах води — 2,35 об'єму нітрогену).

Атоми в молекулі азоту сполучені потрійним ковалентним зв'язком, який є абсолютно унікальним. Немає інших двоатомних гомоатомних молекул, де зв'язок подібного типу реалізувався і був таким міцним.

Сполуки Нітрогену накопичуються у ґрунті у вигляді аміаку NH_3 або іонів NH_4^- , NO_2^- , NO_3^- . Всі вони розчинні у воді і можуть вимиватись з ґрунту ґрунтовими водами. Ці сполуки Нітрогену використовують рослини у процесі росту, далі вони переходять в організми тварин, які поїдають ці рослини. Екскременти тварин, а також відмерлі рослини під

дією певних бактерій розкладаються з виділенням азоту в атмосферу, чим і завершується кругообіг Нітрогену в природі.

4.2.2 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗОТУ

Нітроген у своїх сполуках може мати ступені окиснення -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5 [6].

Класифікація основних типів неорганічних сполук Нітрогену за ступенями його окиснення подана наведеною нижче схемою:

+5 – N_2O_5 , HNO_3 , NaNO_3 ;

+4 – NO_2 ;

+3 – N_2O_3 , HNO_2 , NaNO_2 , NF_3 ;

+2 – NO ;

+1 – N_2O ;

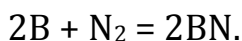
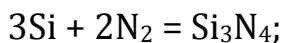
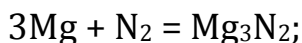
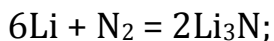
0 – N_2 ;

-1 – NH_2OH ;

-2 – N_2H_4 ;

-3 – NH_3 , Li_3N , BN , Si_3N_4 , I_3N , NH_4OH .

За звичайних умов азот безпосередньо реагує лише з літієм, під час нагрівання — з іншими металами та деякими менш електронегативними неметалами з утворенням нітридів, в яких має ступінь окиснення -3:

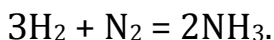
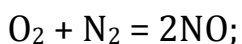


Внаслідок високої термічної стійкості азоту він не горить і не підтримує горіння, проте в його середовищі горить магній. Це пояснюється тим, що в разі утворення нітриду під час взаємодії азоту з

магнієм енергії виділяється більше, ніж необхідно для розриву зв'язку N —N у молекулі N₂.

Штучне добування атомарного Нітрогену здійснюють пропусканням газоподібного N₂ під зниженим тиском крізь поле високочастотного електричного розряду. Атомарний Нітроген значно активніший за молекулярний: вже за кімнатної температури він реагує із сіркою, фосфором, арсеном, а також із ртуттю та багатьма іншими металами з утворенням нітридів.

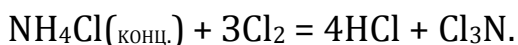
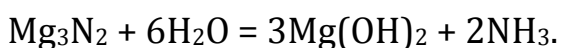
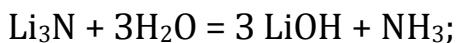
Нітроген окиснюється фтором. Внаслідок екзотермічної реакції між простими речовинами утворюється фторид азоту NF₃, в якому азот має ступінь окиснення +3. З іншими галогенами азот безпосередньо не взаємодіє, але такі сполуки існують і добувають непрямыми способами. За високих температур, тиску та наявності каталізаторів азот взаємодіє з воднем, киснем, вуглецем та іншими елементами, наприклад:



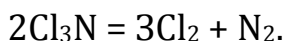
4.2.3 АЗОТ І АЗОТОВМІСНІ РЕЧОВИНИ В ПЕРЕРОБЦІ

Нітриди. Нітриди металів, на відміну від галогенідів і сульфідів, не належать до солей, оскільки відсутня кислота, яка їм відповідала б. **Властивості нітридів залежать від природи металу.**

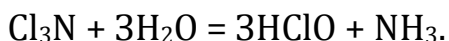
Нітриди активних металів, насамперед, s-елементів I та II груп, легко розкладаються водою з утворенням гідроксиду металу та аміаку:



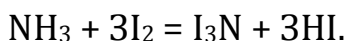
Уже під час відносно слабкого нагрівання (близько 90 °C) або в разі удару Cl₃N з вибухом розкладається на прості речовини:



У воді Cl_3N майже не розчиняється, але повільно практично повністю гідролізує за схемою:



Під дією йоду на концентрований розчин NH_3 виділяється темно-коричневий осад нітриду йоду:

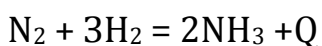


Ця сполука вкрай нестійка і в сухому вигляді вибухає при найменшому дотику з утворенням простих речовин.

Нітриди інших неметалів (BN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 тощо) — тверді полімерні речовини з високими температурами плавлення ($2000\ldots 3000\text{ }^\circ\text{C}$). Вони належать до діелектриків або напівпровідників.

Найчисленнішими та різноманітними є нітриди d-елементів. За зовнішнім виглядом ці нітриди нагадують метали і мають металічні властивості (блиск, електронну провідність). Це кристалічні речовини змінного складу з металічним зв'язком, наприклад TiN , Fe_4N , Fe_3N , Ni_3N , Cr_2N , які утворюються внаслідок вбудовування атомів азоту в пустоти кристалічної ґратки металів, що спричинює її зміцнення. Саме тому нітриди d-металів характеризуються високими твердістю і тугоплавкістю, причому тугоплавкість нітридів часто перевищує тугоплавкість вихідних металів.

Аміак. Основною вихідною речовиною для промислового одержання сполук азоту є азот повітря.



4.2.4 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНЮ

У природі існують два стабільних ізотопи:

^1H – протій 99,98%

^2H – дейтерій 0,02 %

Штучно отримані радіоактивні ізотопи:

^3H – тритій (стійкий)

^4H – нестійкий

Вперше водень був досліджений Кавендішем і названий «горючим повітрям» у 1766р.

У 1783р. Лавуазьє⁷ показав, що при горінні газ утворює воду і включив його до списку хімічних елементів.

А Лавуазьє в своїх працях встановив, що горіння – це взаємодія кисню з речовиною. Провів вперше аналіз повітря і встановив, що повітря – це суміш газів і визначив основні його компоненти.

27 червня 1783р. Лавуазьє разом з Лапласом вперше отримали воду, з'єднавши кисень і водень. Були визначені кількість газу і маса отриманої води. Пропускаючи пару отриманої води через розжарене залізо, яке окиснює його і в результаті виділяється водень, тобто було встановлено, що вода це – H_2O .

Лавуазьє змінює технологію отримання пороху і підвищує якість запалів.

Вміст водню в атмосферному повітрі $3,5 \cdot 10^{-6}$ %мас. В літосфері і гідросфері – 1%, в воді – 11,2%.

Гідроген – найпоширеніший елемент у космосі, у вигляді плазми, складає більше 70 % маси Сонця і зірок.

Агрегатний стан водню – газ.

$T_{\text{пл.}} = -259,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -252,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

⁷ Антуан Лавуазьє «Химия идет к своей цели и к своему совершенству...». Хімією Лавуазьє почав займатися лише в 23 роки. Дізнавшись в 1772, що при горінні тіла не втрачають вагу, а збільшують, розробив теорію Штала про флогістон, яку всі вважали правдивою. За теорією приймалося, що у всіх горючих тілах є флогістон. Якщо, тіло нагріти, то виділяється флогістон і тіло змінює свої властивості. Дерево – це флогістон + зола, метал – флогістон + оксид.

Гідроген утворює сполуки майже з усіма елементами (крім благородних металів).

4.2.5 ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ

У промисловості водень одержують шляхом взаємодії вуглеводнів (в основному, метан) з водяною парою: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}} = \text{CO} + 3\text{H}_2$, а в лабораторних умовах в апараті Кіпа (реакція цинку з розведеною хлоридною кислотою).

Водень – це один з небагатьох елементів, який дуже швидко знайшов важливе технічне використання всього після двох десятиліть після відкриття – франц. хімік Шарль використовував водень для заповнення повітряної кулі.

Зараз водень використовують у виробництві аміаку, метилового спирту, у синтезі рідкого палива, для зварювання металів воднево-кисневим полум'ям, для одержання вольфраму, молібдену, ренію з їх оксидів і фторидів, при гідруванні жирів та масел.

Водень і його сполуки перспективні для збереження і транспортування енергії, ізотоп водню – як термоядерне пальне. Водень – перспективне пальне для двигунів внутрішнього згоряння (при його використанні не утворюються шкідливі викиди).

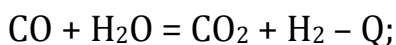
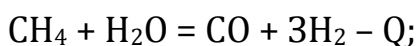
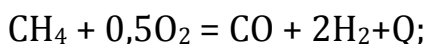
Реакція синтезу аміаку є екзотермічною, а її перебіг супроводжується зменшенням ентропії, тому зміщенню рівноваги у бік утворення кінцевого продукту сприяють підвищення тиску в системі та зниження температури.

Найбільше зміщення рівноваги в бік утворення NH_3 та найдоцільніші співвідношення речовин досягаються за порівняно низьких температур та високого тиску. Так, за температури $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску 100 МПа вихід NH_3 становить $98,29\%$. Однак синтез аміаку навіть за відносно високої температури, наприклад $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, відбувається

надзвичайно повільно, що абсолютно неприйнятно для промисловості. Якщо ж для прискорення реакції до необхідного рівня значно підвищити температуру, то стану рівноваги можна досягти швидко, але дуже малим стане вміст аміаку в системі (рівновага зміститься у бік вихідних речовин). З огляду на це, синтез аміаку проводять за наявності каталізатора, який забезпечує необхідне збільшення швидкості реакції без одночасного зміщення стану рівноваги. У цьому процесі використовують платиновий каталізатор, губчастий залізний каталізатор, який містить промотори (Al_2O_3 , K_2O та CaO).

Підвищення тиску зумовлює зміщення рівноваги в бік утворення аміаку і зростання швидкості реакції внаслідок збільшення парціального тиску вихідних реагентів.

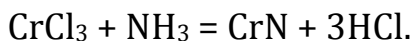
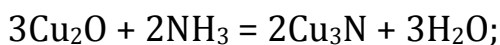
У промисловості каталітичний процес синтезу аміаку найчастіше проводять за температури $400\ldots 500\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску $30\ldots 32\text{ МПа}$. Водень, необхідний для приготування азотоводневої суміші, добувають конверсією природного газу сумішшю водяної пари та повітря [5]:



Дуже численними і різноманітними є комплексні сполуки металів, в яких лігандом є аміак.

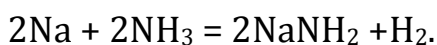
Для аміаку властиві реакції заміщення атомів водню на атоми металу. Їх здійснюють нагріванням металів у середовищі аміаку, наприклад: $2\text{Al} + 2\text{NH}_3 = 2\text{AlN} + 3\text{H}_2$.

Такі реакції є зручним методом добування нітридів металів. Іноді замість металів можна використовувати їх оксиди або галогеніди, наприклад:

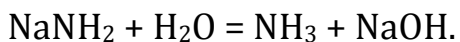


Перебіг цих реакцій зумовлений леткістю води чи галогеноводнів за високих температур.

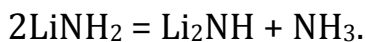
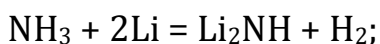
Утворення амідів можливе при пропусканні сухого аміаку над розплавленим натрієм, де аміак відіграє роль відновника:



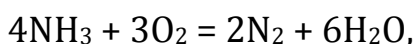
У воді амід повністю гідролізують:



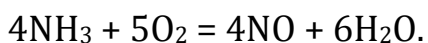
При взаємодії сухого аміаку з розплавленим літієм або при обережному нагріванні амідів утворюються іміди:



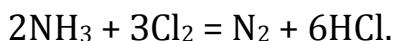
Ступінь окиснення атома азоту в молекулі аміаку та солях амонію становить -3. Він є найнижчим із можливих для даного елемента, тому аміак належить до відновників. Проте його відновна здатність виражена досить слабко. Це зумовлено тим, що NH_3 та іон NH_4^+ відносно стійкі. Так, аміак не горить у повітрі, не окиснюється у розчинах багатьма окисниками, наприклад, сполуками хрому(VI), але в середовищі чистого кисню горить жовтим полум'ям:



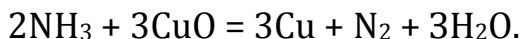
а за наявності каталізаторів процес відбувається за реакцією:



Сильні окисники здатні окиснювати аміак у його розчинах. Наприклад, він швидко реагує з галогенами (Cl_2 , Br_2):

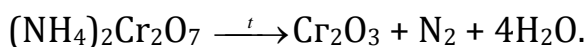
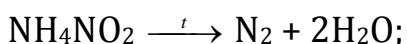
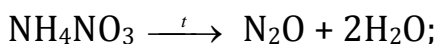


Аміак здатний відновлювати оксиди, наприклад:

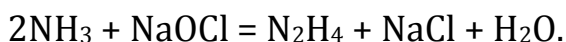


Солі амонію стійкі за звичайних умов, але під час нагрівання розкладаються. Характер продуктів, а також особливості перебігу реакцій визначаються властивостями кислоти, яка утворює сіль.

Якщо аніон кислоти має сильну окисну здатність, то відбувається окиснення амонійного азоту солі, наприклад:



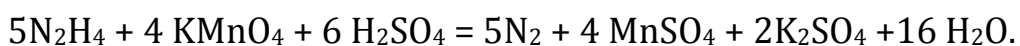
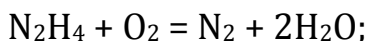
Гідразин. Гідразин N_2H_4 добувають обережним окисненням аміаку у водному розчині гіпохлоритом натрію:



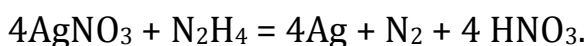
За звичайних умов гідразин — безбарвна токсична рідина, яка легко випаровується ($T_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$), за запахом нагадує аміак, має високу діелектричну проникність.

Ступінь окиснення гідрозонію – 2, він здатний бути як відновником, так і окисником; є сильним відновником, особливо в лужному середовищі, основним продуктом його окиснення є вільний азот. Гідразин більш сильний відновник у порівнянні з аміаком, за рахунок меншої стійкості.

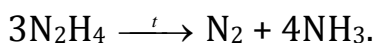
Окиснюється не тільки киснем, як аміак, а й повітрям:



Гідразин у водних розчинах легко відновлюють іони малоактивних металів з їхніх солей з утворенням металічних дзеркал:



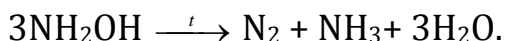
Під час нагрівання гідразин диспропорціонує:



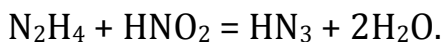
Гідроксиламін NH_2OH . Ступінь окиснення -1 , характерні відновні властивості, продуктами окиснення є вільний азот або N_2O :



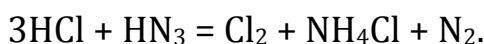
Під час нагрівання гідроксиламін диспропорціонує:



Азотистоводнева кислота — HN_3 сильний окисник, утворюється при окисненні гідразину азотистою кислотою. У безводному стані дуже нестійка і легко вибухає під час нагрівання або удару [6]:

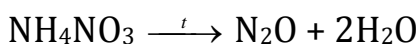


Суміш азотистоводневої і концентрованої соляної кислот під час нагрівання здатна розчиняти навіть золото і платину, тобто поводить себе аналогічно царській горілці. Надзвичайна окиснювальна активність цієї суміші зумовлена перебігом реакції окиснення соляної кислоти азотистоводневою та виділенням внаслідок цього атомарного хлору:

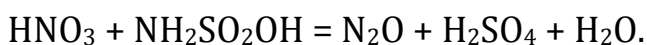


Азид свинцю $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ використовують у *детонаторах* (речовинах, вибух яких спричинює миттєвий розклад інших вибухових речовин).

Оксид азоту (I). Оксид азоту (I) N_2O добувають термічним розкладом (250°C) нітрату амонію:



або слабким нагріванням сульфамінової кислоти $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ з нітратною кислотою HNO_3 :

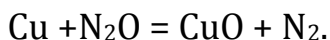


За нормальних умов оксид азоту (I) N_2O — це безбарвний газ ($T_{\text{пл}} = 91,0^\circ\text{C}$, $t_{\text{к}} = -88,5^\circ\text{C}$) зі слабким приємним запахом. Він має наркотичні

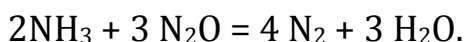
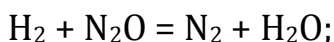
властивості, здатний послаблювати больові відчуття. На цьому ґрунтувалось використання його сумішей з повітрям для наркозу під час проведення хірургічних операцій. Часом його називають звеселяючим газом.

Оксид азоту (I) у дуже малих кількостях завжди міститься в повітрі ($5 \cdot 10^{-5} \text{ ‰}$). Під час охолодження його насичених розчинів утворюється кристалогідрат $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який у разі нагрівання розкладається на вихідні речовини (метод добування чистого N_2O). Однак стійких сполук оксид азоту(I) N_2O з водою не утворює і тому належить до несолетворних оксидів. За температури 500°C він розкладається на прості речовини. Саме тому підтримує горіння вуглецевмісних матеріалів (тліюча скіпка спалахує в середовищі цього оксиду, оскільки, розкладаючись, він дає більше кисню, ніж його міститься в повітрі).

N_2O здатний окиснювати метали, фосфор, вуглець, сірку, органічні сполуки, відновлюючись до вільного азоту:



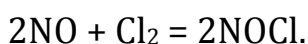
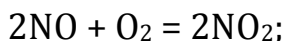
Суміші N_2O з воднем або аміаком вибухають під час нагрівання:



Оксид азоту(II). Ефективний відновник, несолетворний оксид.

$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ (утворюється під час грозових розрядів і при каталітичному окисненні аміаку: $4\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 4\text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$).

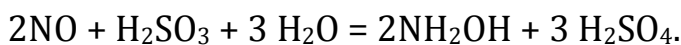
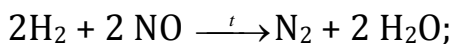
NO швидко окиснюється на повітрі:



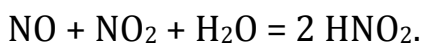
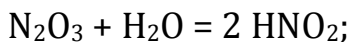
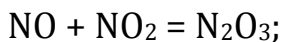
Сильними окисниками NO окиснюється до нитратної кислоти:



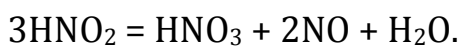
Може бути також окисником (може окиснювати й вуглець, фосфор, сірку, метали):



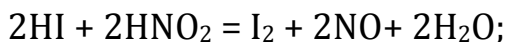
Оксид азоту(III) та азотиста кислота



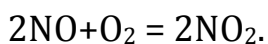
Реакція диспропорціонування з HNO_2 :



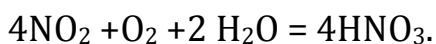
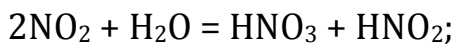
HNO_2 має характерні властивості окисника:



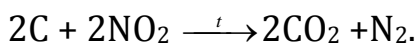
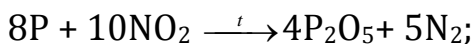
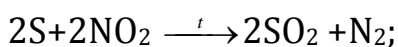
Оксид азоту (IV)



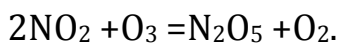
Реакція диспропорціонування з NO_2 :



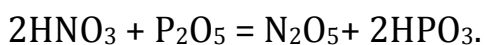
NO сильний окисник:



NO_2 може виступати й відновником:



Оксид азоту (V):



Нітратна кислота – безбарвна, масляниста рідина, що димить на повітрі. Її густина $\rho = 1,52 \text{ г/см}^3$, температура замерзання становить – 41°C , а кипіння 86°C (табл. 4.1).

Є сильним окисником, більшість металів окиснюється нею до оксидів, а потім до відповідних солей, розчиняючись у кислоті.

Залізо окиснюється розведеною нітратною кислотою, а в концентрованій воно пасивується, за рахунок утворення тоненької оксидної плівки.

Таблиця 4.1 – Сорти нітратної кислоти

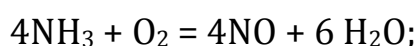
сорт	Розведена кислота, % HNO_3	Концентрована кислота, % HNO_3
I	≥ 55	≥ 98
II	≥ 47	≥ 97
III	≥ 45	–

Близько 40 % від обсягів виробництва нітратної кислоти витрачається на одержання мінеральних добрив. Вона використовується в технології вибухових речовин, ракетних палив, синтетичних барвників, нітролаків.

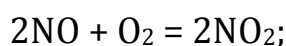
Традиційно сировиною для одержання нітратної кислоти є аміак, повітря і вода. Прямий синтез оксиду азоту (II) із компонентів повітря в електродугових плазмотронах становить значний інтерес, але дуже високі витратні коефіцієнти за енергією (питомі енерговитрати) є гальмують промислове застосування цього відомого методу фіксації атмосферного азоту.

Отримання нітратної кислоти:

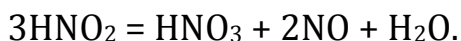
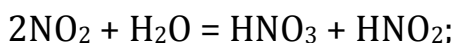
1. стадія – каталітичне окиснення аміаку:



2. стадія – окиснення оксиду азоту (II):



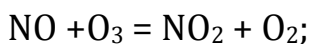
3. стадія – сорбція оксиду азоту (II) водою:



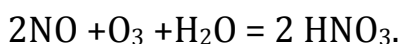
4.2.6 ОСНОВНІ МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЯ NO

1. Окиснення озоном

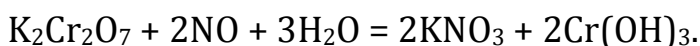
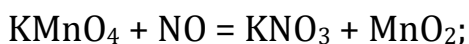
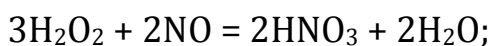
– в газовій фазі:



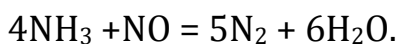
– в рідкій фазі:



2. Окиснення сильними окисниками



3. Утилізація (знешкодження) аміаком



4.3 ХІМІЧНІ РЕЧОВИНИ ТА РЕАКЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА ФОСФОРОВМІСНОЇ ПРОДУКЦІЇ

Фосфор відкритий у 1669р. Phosphoros – той що несе світло. Вміст у земній корі – 0,093 %_{мас.}

Найважливіші мінерали:

Фосфорит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{CO}_3)$;

Апатит (фторапатит) – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$).

Біологічна роль – входить до складу ДНК; в організмі людини близько **1,5 кг** фосфору і він розподіляється наступним чином:

м'язи – 0,3 – 0,85 %;

кістки – 6,7 – 7,1 %;

кров – 345 мг/дм³.

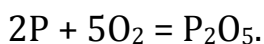
4.3.1 МОДИФІКАЦІЇ ФОСФОРУ

Білий фосфор α -модифікації має кубічну решітку, $\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$.

$T_{\text{пл}} = 44,14^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 257^\circ\text{C}$.

Білий фосфор β -модифікації має ромбічну решітку, $\rho = 1,88 \text{ г/см}^3$, утворюється з α -модифікації при $T=77,8^\circ\text{C}$.

На повітрі білий фосфор швидко окиснюється і загорається, утворюючи білий густий дим фосфорного ангідриду:

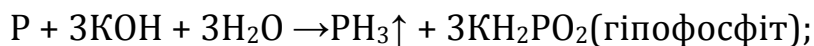


При нагріванні до $270\ldots300^\circ\text{C}$ без доступу повітря білий фосфор перетворюється в більш стійку модифікацію – червоний фосфор, який при звичайній температурі не загорається.

Хлоровмісні та сірковмісні сполуки фосфору використовують для виробництва різних фосфорорганічних сполук. Червоний фосфор використовується у виробництві сірників. Суміш фосфору з клеєм подрібненим склом наносять на бокові поверхні коробки для сірників. Маса на голівці сірника – це суміш сірнистої сурми, хлорату калію (бертолетова сіль KClO_3) та пероксиду плюмбуму. При терті голівки сірника об бокову поверхню коробки сірника відбувається локальне підвищення температури, яке викликає реакцію між фосфором і нанесеним на голівку складом, багатим киснем, тому сірник запалюється.

В розплавленому вигляді фосфор спричиняє сильні опіки, в поєднанні з сильними окисниками утворює легкозайmistі та вибухові суміші. До цього елементу відносяться байки про зелені вогні на кладовищах та болотах. Насправді це окиснюється фосфористий водень PH_3 , який утворюється в процесі гниття тканин без доступу кисню.

Алхімік Жанжард у 1783 році при спробі розчинення фосфору в лузі отримав зловонний газ «фосфін», який спалахує при контакті з повітрям:



Якщо пробірку з Mg_3P_2 кинути у воду, то над її поверхнею загориться газ фосфін.

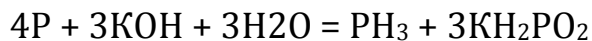
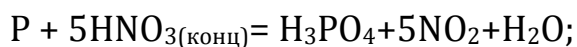
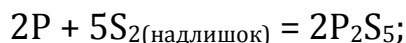
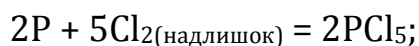
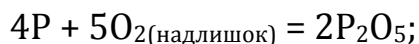
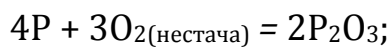
PH_3 – фосфін (гідрид фосфору) – безбарвний отруйний газ, має запах несвіжої риби, в 1,2 рази важчий за повітря, розчинний у воді, бензолі, сірковуглеці CS_2 . Очищений газ спалахує лише при $T = 150^\circ C$, а технічний продукт загорається за рахунок присутності дифосфінів P_2H_4 [6].

4.3.2 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРУ

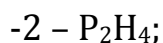
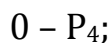
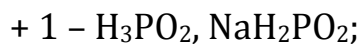
Отримання:

$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 2SiO_2 = 2P + 5CO + 3CaO \cdot 2SiO_2$ (перебіг реакції можливий за високих температур)

Взаємодія:

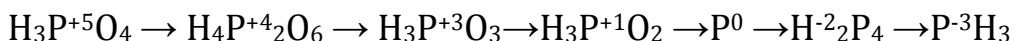


4.3.3 СТУПЕНІ ОКИСНЕННЯ ФОСФОРУ

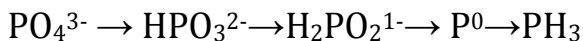


-3 – PH_3 , Mg_3P_2 .

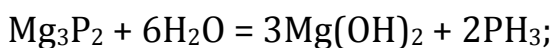
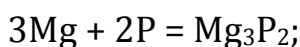
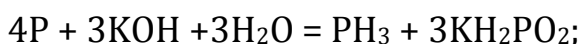
Форми фосфатів у кислому середовищі:



Форми фосфатів у лужному середовищі:



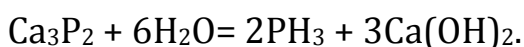
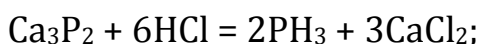
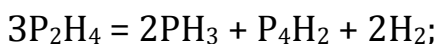
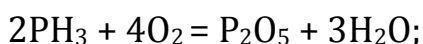
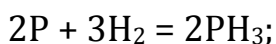
Фосфіди, фосфін (ступінь окиснення -3)



$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{Mg} = 3\text{CaO} + 5\text{MgO} + \text{Mg}_3\text{P}_2$ (суміш, що утворюється, використовують для освітлення буїв при позначенні фарватерів у штурм).

Me_xP (Me - Mn, Re, Cr, Mo).

Взаємодія:

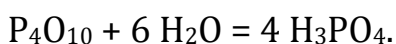
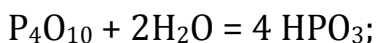
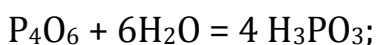


4.3.4 ФОСФОРОВМІСНІ КИСЛОТИ

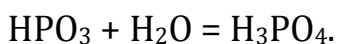
Фосфатна кислота – це прозорі кристали, сильно гігроскопічні, на вологому повітрі розпливаються у вигляді сиропоподібної рідини. Концентрація 70...85 %, $\rho=1,7$ г/см³. При температурі вище 213°C втрачає воду та переходить в пірофосфатну кислоту (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Фосфоровмісні кислоти

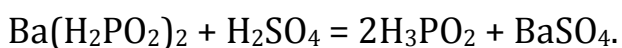
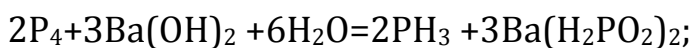
кислота	назва
H_3PO_2	фосфорнуватиста
H_3PO_3	фосфориста
HPO_3	метафосфатна
H_3PO_4	фосфатна
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	пірофосфатна

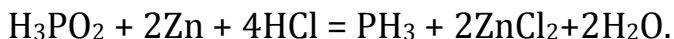
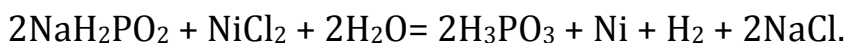
Утворення фосфоровмісних кислот:**Метафосфатна кислота: HPO_3 (льодяна):**

Має прозорі як лід шматочки, які необхідно зберігати у банці, залитій парафіном; отрутна. В розчині метафосфатна кислота повільно, а при кип'ятінні швидко переходить у фосфатну, приєднуючи воду (табл. 4.3):



Пірофосфатна кислота $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ у чистому вигляді є м'якою скловидною масою. В розчині на холоді повільно, а при кип'ятінні розчину швидко розпадається на фосфатну. При прожарюванні вище 700°C переходить у метафосфатну:

**Фосфорнуватиста кислота:**



Характерна реакція диспропорціювання фосфорнуватистої

кислоти:



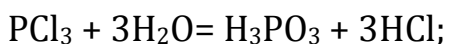
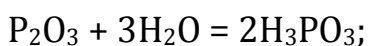
Таблиця 4.3 – Якісний аналіз на визначення типу фосфоровмісної

кислоти

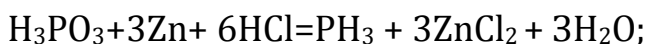
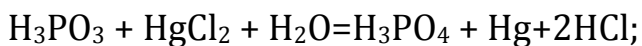
Кислота	Дія на білок	Якісна реакція
HPO_3	деструкція	$\text{HPO}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{AgPO}_3 + \text{HNO}_3$ Білий осад
H_3PO_4	не діє	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{HNO}_3$ Жовтий осад
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	не діє	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{HNO}_3$ Білий осад

Оксид фосфору(III), фосфориста кислота

Отримання:



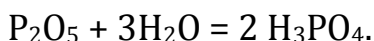
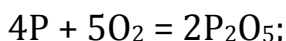
Взаємодія:



4.3.5 СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ

Для одержання фосфатної кислоти, яка служить сировиною для виробництва подвійного суперфосфату, в промисловості застосовуються два способи – екстракційний і термічний (табл. 4.4).

1. Термічний спосіб:



Перевага – можна отримати фосфатну кислоту будь-якої концентрації, навіть 100 %.

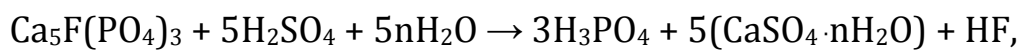
2. Екстракційний спосіб:

Екстракційний спосіб ґрунтується на досить поширеному в хімічній технології принципі – сильна кислота витісняє слабшу кислоту з її солі, яка входить до складу природних фосфатів: апатиту або фосфориту, є більш економічним, аніж термічний спосіб.

Таблиця 4.4 – Характеристика товарної фосфатної кислоти

Речовина	Масова частка, %	
	Марка В	Марка Г
Фосфатна кислота H_3PO_4 , не менше	72	72
Сульфати (SO_4), не більше	2.5	5.5
Ферум (Fe), не більше	0.8	не нормується
Фторидні сполуки в перерахунку на фтор (F), не більше	0.5	не нормується
Арсен (As), не більше	0.0005	0.004
Плюмбум (Pb), не більше	0.01	не нормується
Завислі частинки, не більше	0.1	5

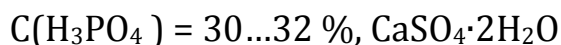
За екстракційним способом подрібнений фосфат (наприклад, апатитовий концентрат) обробляється 75 %-ю сульфатною кислотою з надлишком:



де $n = 2; 0,5$ або 1 .

СПОСОБИ ОРГАНІЗАЦІЇ ЕКСТРАКЦІЙНОГО МЕТОДУ ОТРИМАННЯ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ

- **Дигідратний процес** (з одержанням дигідрату сульфату кальцію)



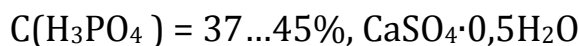
Недоліки:

- низька концентрація продукційної кислоти;
- низький вихід P_2O_5 ;
- високі затрати (внаслідок випарювання);
- велика кількість відходу – гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- **Напівгідратний процес** (з одержанням напівгідрату сульфату кальцію)



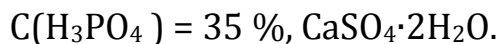
- **Напівгідратно-дигідратний процес**



Переваги:

- + ступінь перетворення P_2O_5 – 98,5 %;
- + отримання чистого напівпродукту – гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- **Дигідратно-напівгідратний процес**



В дигідратному методі фтор виділяється в газову фазу у вигляді SiF_4 і HF , що складає 50% від вмісту його в сировині. В розчині H_3PO_4 – фтор знаходиться у вигляді H_2SiF_6 . У фосфогіпсі – як нерозкладений фторапатит і нерозчинні кремнефториди.

4.3.6 ШЛЯХИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ

Основним відходом виробництва фосфатної кислоти є фосфогіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який використовують у виробництві будівельних матеріалів, високої міцності гіпсового в'язучого, цементного клінкеру, сульфатної кислоти тощо.

Найбільш токсичним компонентом фосфатної сировини є сполуки фтору. В природних фосфатах фтор входить до складу важкорозчинних сполук, однак при переробці переходить у легкорозчинні форми. Сполуки фтору мають токсичну дію на рослинний і тваринний світ, однак слугують цінною сировиною для органічного синтезу, у виробництві скла та в кольоровій металургії. Вміст фтору в кг (в перерахунку на 1 т P_2O_5) в екстракційній фосфатній кислоті залежить від способу її виробництва.

Теплоту **відхідних газів** доцільно використовувати як енергоносії для технологічних апаратів або для одержання водяної пари. Недоліком цього прийому є потреба у спеціальному теплообмінному обладнанні, стійкого в агресивному середовищі відхідних газів.

На 1 т термічної H_3PO_4 утворюється 8...11 т **шлаку**, який використовується для виготовлення деталей хімічної апаратури, плиток, цегли, теплоізоляційних матеріалів.

Сплав фосфідів феруму FeP , FeP_2 (**ферофосфор**) містить 15...28 % фосфору, 63...87 % феруму та незначну кількість вуглецю і силіцію. Його використовують в металургійній промисловості, як присадку в ливарному виробництві. На даний час в стадії розробки знаходиться спосіб розкладення ферофосфору з наступним спіканням з Na_2SO_4 для отримання солей фосфору.

При виробництві термічної фосфатної кислоти утворюється й **шлам** з 30%-вою вологістю – 0,1...0,15 т. це суспензія пилу, з вмістом фосфору до 65 %. Для вилучення цінного фосфору цей шлам повертають

у електропіч і піддають випарюванню гарячим пічним газом з подальшим спалюванням і отриманням H_3PO_4 .

4.4 ВИРОБНИЦТВО МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

Мінеральні добрива — це речовини, що містять хімічні елементи, які необхідні для нормального росту і розвитку рослин. До складу рослин входять близько 60 хімічних елементів: Вуглець, Оксиген, Гідроген, Нітроген, Фосфор, Калій, Сульфур, Ферум, Кальцій, Манган, Бор, Цинк, Магній, Купрум, Молібден, які беруть участь в обміні речовин. Щорічно під час збирання врожаїв та внаслідок ерозії з ґрунту вилучаються поживні речовини, необхідні для рослин. Ґрунт збіднюється, що призводить до зниження врожайності. Джерелами речовин, необхідних для живлення рослин, служать повітря і рідка фаза ґрунту. Вуглець у вигляді вуглекислого газу рослини одержують з повітря під час фотосинтезу. Кисень також споживається з повітря і, крім того, як і водень, надходить з ґрунту в складі води. Інші ж елементи рослини одержують з ґрунту у вигляді мінеральних солей, які розчиняються у воді або слабких органічних кислотах.

Серед них найбільше значення для живлення рослин мають Нітроген, Фосфор і Калій. Дуже важливим для кожного рослинного організму є Нітроген. Досить сказати, що Нітроген входить до складу рослинного білка, де його вміст становить 15...19 %. Нітроген потрібний і при синтезі вітамінів, ферментів та інших фізіологічно активних речовин рослини. Якщо рослина не одержує в достатній кількості Нітрогену, то ріст її затримується, а листя передчасно жовтіє.

Фосфор входить до складу ферментів і фосфатидів протоплазми і відіграє важливу роль у процесах поділу клітин та передачі спадкових

властивостей. При нестачі Фосфору плоди повільніше дозрівають, у них накопичується менше цукру і крохмалю.

Сполуки Калію регулюють функції ферментів, стимулюють обмін речовин і ріст рослин. Крім того, Калій регулює водний режим рослин і сприяє їх стійкості проти засухи і заморозків. Саме цей елемент блокує надходження в рослини радіоактивного цезію і важких металів. При внесенні калійних добрив значно підвищується врожайність сільськогосподарських культур й одночасно покращується якість продукції: вміст цукру в бурякових коренях, крохмалю в картоплі.

Добрива, що містять сполуки Нітрогену, Фосфору, Калію, називаються **макродобривами**.

Споживання рослинами В, S, Mn, Zn, Mo, Co та інших елементів порівняно невелике. Проте, наприклад, Сульфур разом з Нітрогеном входить до складу білків. Манган сприяє фотосинтезу і утворенню хлорофілу в зелених частинах рослин. Бор посилює вуглеводний та білковий обмін, підвищує стійкість рослин проти захворювань. Впливають на обмін речовин у рослинах також Молібден і Цинк. Урожаї кормових культур залежать від наявності в ґрунті Кобальту. Усі ці елементи називаються **мікроелементами**, можуть входити до складу мікродобрив або використовуються як добавки до макродобрив і разом з ними вноситись до ґрунту.

Першими добривами були різні органічні рештки та попіл від спалювання рослин. Згодом було виявлено поживні властивості у деяких природних мінеральних солей. Проте не всі ці солі добре розчинялися у воді і слабких органічних кислотах ґрунту. Тому виникла потреба в хімічній переробці природних сполук з метою одержання з них легше засвоюваних рослинами речовин. Так виникло промислове виробництво мінеральних добрив. Інтенсивно розвиватися воно почало вже в XIX ст. У другому десятиріччі XX ст., коли було вирішено проблему фіксації

(зв'язування) атмосферного азоту аміачним способом, до асортименту мінеральних добрив додалися азотні добрива, сировиною для одержання яких є атмосферний азот.

Слід зауважити, що далеко не всі речовини, в яких містяться потрібні рослинам хімічні елементи, можна використовувати як добрива для сільськогосподарського виробництва. Для цього потрібно, щоб продукт був якомога дешевшим, вироблявся з дешевої і доступної сировини порівняно нескладним способом, добре зберігався і транспортувався, щоб його було зручно вносити в ґрунт і, головне, щоб він добре і повністю засвоювався рослинами.

4.4.1 КЛАСИФІКАЦІЯ ДОБРИВ

1. За походженням [5]:

- 1.1 Природні;
- 1.2 Синтетичні.

2. За хімічним складом:

- 2.1 Неорганічні (мінеральні) - фосфоритне і кістяне борошно, калійні руди;
- 2.2 Органічні - гній, торф;
- 2.3 Органо-мінеральні - буре вугілля, суміші добрив.

3. За агрохімічним значенням:

- 3.1 Прямі – засвоюються рослинами безпосередньо;
- 3.2 Непрямі – покращують фізичні, хімічні і біологічні властивості ґрунтів.

- **4. За поживним елементом:**

Азотні, фосфатні, калійні, азотно-фосфатні, азотно-калійно-фосфатні, манган-, мідь-, цинковмісні.

- **5. За кількістю головних поживних елементів:**

- 5.1 Прості - містять один поживний елемент;

5.2 Комплексні - містять два і більше поживних елементи;

5.2.1 Складні (хімічні сполуки), такі як: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,

5.2.2 Змішані (механічна суміш різних речовин).

- **6. За розчинністю:**

6.1 Водорозчинні – азотні, калійні;

6.2 Кислото розчинні;

Цитратнорозчинні,

Лимоннорозчинні – деякі фосфатні і мікродобрива.

6.3 Умовно нерозчинні (продовженої дії).

7. За агрегатним станом:

Гранульовані, порошкові;

Рідкі добрива;

Суспензовані добрива.

8. За характером засвоєння рослинами:

8.1 Фізіологічно кислі, в яких рослинами засвоюється катіон, тобто рН ґрунту при цьому падає ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , K_2SO_4);

8.2 Фізіологічно лужні, коли засвоюється аніон, а рН ґрунту зростає (NaNO_3);

8.3 Фізіологічно нейтральні, які не змінюють рН ґрунту, тобто засвоюється як катіон, так і аніон добрива (NH_4NO_3).

Досить розповсюдженими простими добривами є сульфат амонію, фосфоритне борошно і простий суперфосфат. Інші добрива – або більш концентровані або комплексні (табл. 4.5 – 4.7). Випускають потрібні складні добрива (азотно-фосфорно-калійні) із співвідношенням поживних речовин ($\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$) 1:1:1, 1:1,5:1, 1:1,5:1,5 тощо і подвійні, наприклад, азотно-фосфорні 1:4,1; фосфорно-калійні 1:1,1 [5].

Майже всі мінеральні добрива (крім фосфоритного борошна) випускаються в гранульованому вигляді з діаметром гранул не більше

як 4 мм, щоб при внесенні в ґрунт можна було використовувати ту сільськогосподарську техніку, яка застосовується для висівання насіння.

Таблиця 4.5 – Вміст поживних речовин в деяких азотних добривах [5]

Добриво	Хімічна формула	Вміст N, % мас.
Амонійна селітра	NH_4NO_3	34...35
Карбамід	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	46...46,3
Сульфат амонію	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	21

Таблиця 4.6 – Вміст поживних речовин в деяких фосфатних добривах [5]

Добриво	Хімічна формула	Вміст P_2O_5 , % мас.
Фосфоритне борошно	Суміш мінералів	20...29
Простий суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	20
Подвійний суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43...49

Таблиця 4.7 – Вміст поживних речовин в деяких складних добривах [5]

Добриво	Хімічна формула	Вміст у добриві поживної речовини, мас. %		
		N	P_2O_5	K_2O
Хлорид калію	KCl	–	–	55,2...55,5
Амофос	$\text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	10...12	42...52	–
Нітрофоска	Суміш речовин	11	10	11
Нітроамофоска	Суміш речовин	13...17	17...19	17...19

4.4.2 ВИРОБНИЦТВО АЗОТНИХ ДОБРИВ

Азотні добрива поділяють на:

Аміачні – містять азот у формі катіона NH_4^+ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, зріджений аміак, 20...25 %-й водний розчин аміаку NH_4OH);

Нітратні – містять азот у формі аніона NO_3^- (кальцієва селітра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, натрієва селітра NaNO_3);

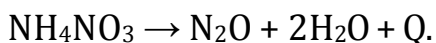
Аміачно-нітратні – (амонійна селітра NH_4NO_3);

Амідні – містять азот у формі груп NH_2^- або $-\text{CN}_2$ (карбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, кальцію ціанамід CaCN_2).

Усі азотні добрива водорозчинні. В Україні у найбільших обсягах випускаються амонійна селітра і карбамід.

4.4.3 ХІМІЗМ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АМОНІЙНОЇ СЕЛІТРИ

Амонійна селітра NH_4NO_3 (нітрат амонію) містить 34...35 % азоту, добре засвоюється рослинами та є універсальним добривом, придатним для будь-яких ґрунтів і сільськогосподарських культур. Проте значним недоліком амонійної селітри є її гігроскопічність (здатність поглинати вологу з довкілля). Амонійна селітра може існувати, залежно від температури і вологості, в декількох кристалічних формах. При переході з однієї форми в іншу об'єм її змінюється. Через гігроскопічність і здатність змінювати свій об'єм амонійна селітра швидко злежується з утворенням великих грудок, які перед внесенням в ґрунт треба подрібнювати. На подрібнення і просіювання злежаної амонійної селітри витрачається ще близько 60 % від суми витрат на виробництво цього добрива. При нагріванні амонійна селітра розкладається за реакціями:



Суха порошкова сіль здатна вибухати від тертя або детонації за реакцією: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 0,5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$

Злежуваність амонійної селітри зменшують її гранулюванням, припудрюванням низькогігроскопічними додатками (вапно, гіпс, кісткове борошно), сплавленням з менш гігроскопічними солями (кальцію фосфатом).

Амонійна селітра в значних обсягах використовується для виробництва вибухових речовин.

В усіх промислово розвинених країнах амонійну селітру виробляють із синтетичного аміаку і нітратної кислоти, яку теж одержують з аміаку. Суть виробництва амонійної селітри полягає у взаємодії газоподібного аміаку і розведеної нітратної кислоти, внаслідок чого утворюється розчин нітрату амонію:



Швидкість цієї практично необоротної хімічної реакції в системі газ-рідина дуже висока, тому, в цілому, гетерогенний процес лімітується швидкістю підведення реагентів і відбувається в дифузійній області. В реакції виділяється велика кількість теплоти, яка в спеціальному за конструкцією реакторі використовується для випаровування води і концентрування одержаного добрива.

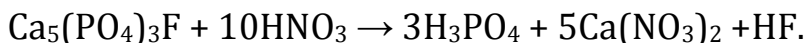
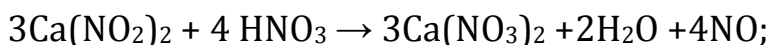
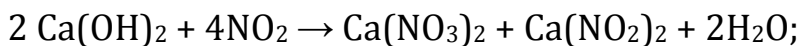
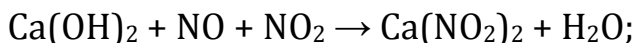
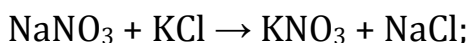
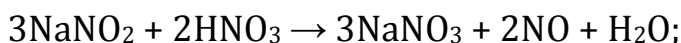
Азотні добрива є найефективнішими серед усіх інших. Понад 60 % загального збільшення врожаю одержується саме внаслідок дії азотних добрив. Найнижчу собівартість Нітрогену з усіх азотних добрив має рідкий синтетичний аміак. Якщо умовно прийняти собівартість 1 т Нітрогену в аміаку за 100, то собівартість 1 т Нітрогену в аміачній воді становитиме 106, в амонійній селітрі - 150, у карбаміді - 160, в сульфаті амонію - 200, в кальцієвій селітрі - 280, в ціанаміді кальцію - 350 і в натрієвій селітрі - 480. Отже, собівартість Нітрогену в рідких азотних добривах найнижча. До того ж, внесення рідких добрив краще механізується. Проте для зберігання рідких добрив потрібні спеціальні склади і цистерни, а також машини для внесення цих добрив у ґрунт. Крім того, в аміачній воді концентрація Нітрогену невисока, а отже, і витрати на її транспортування значні, тому виробництво такого добрива доцільно організовувати лише в районах його безпосереднього використання. Та, незважаючи на ці недоліки, останніми роками все більшу увагу звертають на виробництво і застосування в сільському господарстві рідких азотних добрив [5].

Собівартість карбаміду й амонійної селітри майже однакова. У виробництві обох цих добрив на вартість сировини у собівартості припадає майже 80 % усіх витрат. Виробництво карбаміду (у порівнянні з амонійною селітрою) потребує вдвічі менше електроенергії, хоча й майже в 3,5 рази більше пари. За умови наявності дешевої водяної пари можна виробляти карбамід із значно нижчою собівартістю, ніж у

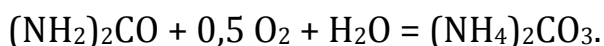
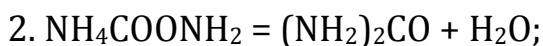
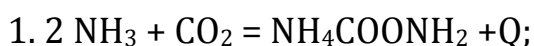
амонійної селітри. Тому обсяги виробництва цього більш концентрованого добрива, яке до того ж має порівняно з амонійною селітрою кращі фізико-хімічні властивості, з кожним роком збільшуються. Порівнюючи між собою амонійну селітру і карбамід, не досить враховувати лише собівартість. Треба брати до уваги і те, що вартість транспортування, зберігання та внесення в ґрунт карбаміду значно нижча, ніж амонійної селітри. Тому виробництво карбаміду має безперечні економічні переваги над виробництвом амонійної селітри

Основні види азотних добрив - амонійна селітра, карбамід, сульфат амонію - належать до фізіологічно кислих добрив. Тому внаслідок їх внесення природно нейтральні ґрунти підкиснюються, а кислі - стають ще кислішими і втрачають родючість. Регулювати реакцію ґрунту можна вапнуванням або внесенням фізіологічно лужних добрив, зокрема кальцієвої, натрієвої селітри або ціанаміду кальцію. Однак собівартість цих добрив висока, а обсяг виробництва в Україні недостатній.

4.4.4 ХІМІЗМ ОТРИМАННЯ АЗОТНИХ ДОБРИВ



Отримання карбаміду



4.4.5 ВИРОБНИЦТВО ФОСФАТНИХ ДОБРИВ

Основною сировиною для виробництва фосфатних добрив є природні руди: фосфорити і апатити.

Апатити – мінерали вулканічного походження. В апатитах Фосфор міститься у вигляді мінералів із загальною формулою $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, де $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$ або F .

Найбільш розповсюджений у природі фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Хімічно чистий фторапатит містить 42,2 % P_2O_5 , 55,6 % CaO і 3,8 % F . Природний мінерал унаслідок присутності в ньому різноманітних домішок містить у середньому 40,7 % P_2O_5 і 2,8...3,4 % F . Крім фторапатиту, до складу апатитової руди входять й інші мінерали, серед яких переважає нефелін $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$.

Фосфорити — руди осадкового походження. Вони утворились внаслідок співосадження в морях і океанах апатиту, силіцію оксиду, заліза та алюмінію гідроксидів, кальцію і магнію, карбонатів і продуктів руйнування гірських порід. Цим пояснюється різниця в будові і мінеральному складі апатитів і фосфоритів. У фосфоритах Фосфор міститься у вигляді кальцію фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, який не розчиняється у воді і погано розчиняється в ґрунтових кислотах. Тому Фосфор, який є в складі кальцію фосфату, важко засвоюється рослинами. Проте під дією мінеральних кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3) кальцієва сіль перетворюється на кислоту, в якій один або два атоми водню ортофосфатної кислоти заміщено на атоми Кальцію ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ і CaHPO_4). Однозаміщена кислота кальцієва сіль фосфатної кислоти $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ вже добре розчиняється у воді та в органічних кислотах ґрунту, тому кислі кальцієві солі добре і швидко засвоюються рослинами.

Україна володіє численними родовищами фосфоритів та апатитів. На жаль, багато родовищ малопотужні або ж мають руди низької якості, а тому вони непридатні для промислового використання. Проте, деякі

родовища досить перспективні (наприклад, Стремигородське титаново-апатитове родовище (Житомирська обл., Володимир-Волинський район, запаси руди - 16 млн.т P_2O_5 , вміст якого в руді становить 2,7 %), Осиківське фосфоритне родовище (Донецька обл., Старобешівський район, запаси руди – 7,7 млн.т P_2O_5 , вміст P_2O_5 в руді – 4,8 %), Новополтавське родовище апатит-рідкісноземельних руд (Запорізька обл., запаси руди – 46 млн.т P_2O_5 , вміст P_2O_5 в руді – 4,5 %), Ратнівське фосфоритне (Волинська обл., Камінь-Каширський район, запаси руди – 7,3 млн.т P_2O_5 , вміст P_2O_5 в руді – 5,5 %). В Україні виявлено 8 великих родовищ з запасами 100...120 млн.т. P_2O_5 . Використання власної фосфатної сировини дасть Україні змогу випускати набагато дешевші фосфатні добрива, ніж вироблені з високовартісної імпоротної сировини. Планується також купувати фосфорити Алжиру, Тунісу, Єгипту для виробництва змішаних добрив (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Запаси фосфатних руд

Країна	млн. т P_2O_5	%
Марокко	15810	25,1
США	15028	23,8
Китай	9530,4	15,1
Російська Федерація	4827,5	7,7
Казахстан	4306	6,8
Мексика	1683	2,7
Інші	11856,7	18,8
Всього	63067,4	100

Основні фосфорні добрива:

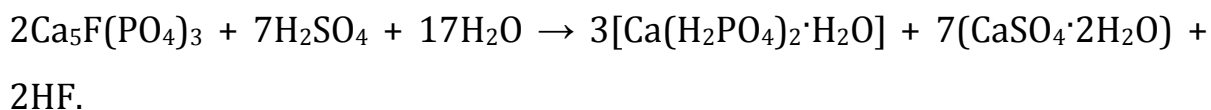
- фосфоритне борошно;
- простий суперфосфат;
- подвійний суперфосфат;

- преципітат;
- знефторені фосфати;
- термофосфати;
- фосфатшлаки.

Фосфоритне борошно являє собою тонко подрібнений природний фосфорит. Воно містить 20...25 % P_2O_5 у формі середньої кальцієвої солі фосфатної кислоти, яка важко засвоюється рослинами. Вносити фосфоритне борошно можна під будь-які сільськогосподарські культури. Проте слід зазначити, що ефективність дії цього добрива багато в чому залежить від характеристики рідкої фази ґрунту. При внесенні в кислі ґрунти воно дає майже такий самий ефект, як і кислі солі фосфатної кислоти. Значні дози фосфоритного борошна, живлячи рослину Фосфором, позитивно впливають на врожайність протягом 15...20 і навіть більше років. Виробництво фосфоритного борошна дуже просте. Воно не потребує спеціального високовартісного обладнання і полягає лише в подрібненні, сушінні і просіюванні фосфориту.

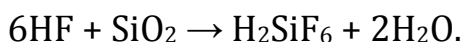
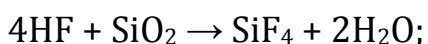
Простий суперфосфат являє собою суміш кислої кальцієвої солі фосфатної кислоти і гіпсу ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O$), містить 15...20 % P_2O_5 у легко засвоюваній формі. Випускається хімічною промисловістю у вигляді порошку сірого кольору або гранул. Як недоліки простого суперфосфату слід зазначити порівняно низький вміст у ньому Фосфору, що пояснюється наявністю великої кількості баласту - гіпсу. Тому простий суперфосфат не належить до концентрованих добрив, і перевозити його на далекі відстані економічно не вигідно. Простий суперфосфат одержують з тонкоподрібненого фосфориту або апатиту, діючи на них 62...68 %-ю сульфатною кислотою.

Сумарну реакцію утворення суперфосфату можна виразити таким рівнянням:

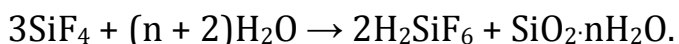


На багатьох підприємствах простий суперфосфат гранулюють. Фізичні та агрохімічні властивості гранульованого суперфосфату значно кращі, ніж порошкоподібного. Гранульований суперфосфат має нижчу вологість, не грудкується і не злежується. Він зручніший для транспортування та зберігання. Вносити його в ґрунт можна рядковими сівалками разом з насінням, що забезпечує його рівномірний розподіл і краще використання.

В результаті кислотного розкладу природних фосфатів виділяється HF, який при взаємодії з силіцій (IV) оксидом, що міститься в сировині, утворює кремнію (IV) фторид і гексафлюорсилікатну кислоту за наступними реакціями:



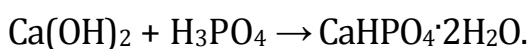
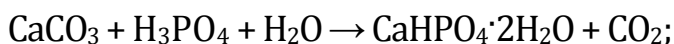
Утворена H_2SiF_6 залишається в суперфосфаті, зв'язуючись з домішками у нерозчинні солі - натрію або калію гексафлюорсилікати. Із загального вмісту флюору в початковій сировині у суперфосфаті залишається 55...60 %, а решта виділяється у газову фазу у вигляді SiF_4 . Для очищення токсичних фторвмісних газів у виробництві суперфосфату використовується водна абсорбція з одержанням побічного продукту виробництва – 8...25 %-го водного розчину гексафлюорсилікатної кислоти за реакцією:



Подвійний суперфосфат містить у легкозасвоюваній рослинами формі 44...48 % P_2O_5 у вигляді солі $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Одержують подвійний суперфосфат, застосовуючи для розкладу фосфату не сульфатну, а фосфатну кислоту, внаслідок чого природний фосфат перетворюється у кислу сіль без утворення баластного гіпсу. Отже, подвійний суперфосфат

є концентрованим фосфатним добривом. У промислових умовах його можна одержувати за такою ж технологічною схемою, як і простий суперфосфат, тобто камерним способом, а також за безкамерною (поточною) схемою.

Преципітат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є також концентрованим фосфорним добривом. Він містить 32 % P_2O_5 , який легко засвоюється рослинами на кислих і слабкокислих ґрунтах. Його одержують, діючи фосфатною кислотою на вапняк або вапняне молоко, за такими сумарними реакціями:



Одержаний кристалічний продукт відокремлюють на вакуум-фільтрі від маточного розчину, сушать і подрібнюють.

Термічними фосфатами називають продукти, одержані спіканням або сплавленням природних фосфатів з різноманітними додатками: фосфатною кислотою, кремнеземом, вапняком (знефторені фосфати), силікатами магнію (плавлені магнієві фосфати), лужними сполуками (термофосфати). Під час термічного оброблення руйнується кристалічна ґратка природних фосфатів, унаслідок чого утворюються фосфати, розчинні в ґрунтових кислотах. Тому термічні фосфати можна застосовувати як добрива на будь-яких ґрунтах.

Перспективним є одержання термофосфатів у потоці плазми в дугових або високочастотних плазмотронах. Ступінь перетворення фосфориту в лимоннорозчинну форму сягає 96,5 %. Унаслідок сплавлення фосфориту з поташем K_2CO_3 одержують добриво, яке, крім Фосфору, містить ще один поживний компонент - Калій, вміст якого в перерахунку на K_2O становить 12 %. Одержані в плазмі термофосфати не злежуються і є добривами пролонгованої дії.

До групи термічних фосфатів умовно належать також **фосфатшлаки**, які утворюються як побічні продукти у разі виплавлення

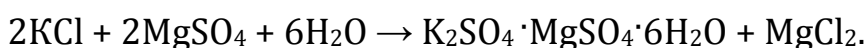
сталі із фосфоровмісного чавуну томасівським або мартенівським способом. У фосфатшлаках Фосфор міститься у вигляді тетракальційфосфату $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ і силікатофосфатів кальцію, які розчинні в слабких кислотах. Залежно від способу одержання та якості початкової сировини фосфатшлаки містять від 8 до 16 % засвоюваного P_2O_5 .

4.4.6 ВИРОБНИЦТВО КАЛІЙНИХ ДОБРИВ

Сировиною для виробництва калійних добрив служать природні калійні руди, які містять мінерали: сильвін (KCl), сильвініт ($\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$), каїніт ($\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), лангбейніт ($\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{MgSO}_4$), карналіт ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Подрібнені руди, які містять водорозчинні калійні мінерали - каїніт або сильвініт, можна використовувати як добрива безпосередньо. Але вони бідні на Калій - у сильвініті міститься в середньому 14 % K_2O , а в каїніті лише 8...10 %. Недоліком цих природних калійних добрив, крім низького вмісту Калію, є велика кількість баластних речовин, зокрема, хлоридів, які шкодять багатьом так званим хлорофобним сільськогосподарським рослинам (картопля, хміль, тютюн, виноград, томати). Тому природні солі становлять невелику частку в загальному обсязі калійних добрив, до яких належать калію хлорид, калію сульфат і калімагnezія [5].

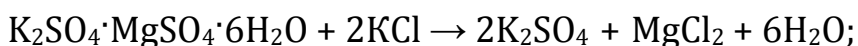
Калію хлорид KCl - концентроване калійне добриво. Чистий калію хлорид містить 63,2 % K_2O , а продукт, який застосовується як добриво – 50...60 % K_2O . Калію хлорид – мало гігроскопічний, вносити його можна під більшість сільськогосподарських культур. Сировиною для виробництва калію хлориду, в основному, служить сильвініт, власних покладів якого Україна не має. Тому калію хлорид закупається в Росії, яка володіє найбільшим в світі родовищем сильвініту на Середньому Уралі, в районі міста Солікамськ, та в Білорусі, яка теж має велике родовище сильвінітів (Солігорське калійне підприємство).

Україна має одне з найбільших у світі родовищ полімінеральних калійних руд, розташоване у Прикарпатті (Калуш, Івано-Франківської обл. та Стебник, Львівської обл.). Ці руди містять понад 16 мінералів, серед яких на галіт (NaCl), каїніт та лангбейніт припадає найбільша частка. Для переробки полімінеральної руди у калійні добрива - калімагнезію та калію сульфат - застосовується два промислові способи: галургійний і флотаційний. Галургійний спосіб переробки ґрунтується на різній розчинності мінералів руди при підвищенні температури. Розчинність калійно-магнієвих мінералів зростає при підвищенні температури, а галіту майже не змінюється. Отже, якщо приготувати розчин, насичений цими солями за звичайної температури, а потім підігріти його і обробляти ним подрібнену руду, то при цьому з руди інтенсивно розчинятимуться легкорозчинні калійно-магнієві мінерали (сильвін, каїніт, карналіт) і частково важкорозчинні (лангбейніт, кізерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а натрію хлорид майже не переходитиме в розчин. У процесі розчинення відбувається конверсія між калію хлоридом і магнію сульфатом [5]:



При охолодженні розчину утворений шеніт $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ виділятиметься у вигляді кристалічної солі, а розчин, який залишився, знову підігрівається і використовується для наступного циклу обробки руди. Надлишковий розчин виводиться з основного циклу переробки руди і подається в так званий цикл регенерації солей з нього. Виділений шеніт сушать, одержуючи калімагнезію ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$), яка містить 28...30 % K_2O .

Шеніт можна також переробляти в калію сульфат - концентроване калійне добриво, яке містить 46...50 % K_2O . Шеніт розкладається розчином калію хлориду або водою за наступними реакціями [5]:





розчин

Флотаційний спосіб переробки руди був реалізований у промислових масштабах на Стебницькому калійному підприємстві. За цим способом руду спочатку подрібнюють до розмірів частинок $< 0,5$ мм і обробляють оборотним розчином, який містить флотореагенти – жирні кислоти C7...C9, що проявляють себе і як піноутворювачі, і як колектори; поліакриламід і рідке скло служать депресорами. Для регулювання pH середовища для калійної полімінеральної руди використовують NaOH і HCl. Гідрофобні частинки калійно-магнієвих мінералів обволікуються під час флотації плівкою флотореагенту і спливають догори у вигляді піни, залишаючи внизу переважно галіт. Флотаційний спосіб, порівняно з галургійним, має деякі переваги:

- простота, здійснення за звичайних температур, що зменшує корозію апаратів і поліпшує умови праці,
- одержання продукту нижчої собівартості,
- менші капітальні витрати.

Проте цей спосіб забезпечує одержання продукту лише низької якості - вміст K_2O у флотоконцентраті не перевищує 18,5 % K_2O , ступінь вилучення Калію у концентрат не перевищує 48...50 %. Крім того, високий вміст важкорозчинних лангбейніту, кізериту, а також глинистих домішок у прикарпатських рудах зумовлював різке зростання витрат флотореагентів, а отже, собівартість одержаного флотоконцентрату була вищою, ніж калімагнезії, одержаної за галургійним способом. У зв'язку з цим зараз флотаційний спосіб переробки прикарпатських калійних руд у промисловості не застосовується.

4.5 ВИДИ СОДОВИХ ПРОДУКТІВ, ЇХ СТИСЛА ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Під загальною назвою "содові продукти" хімічна промисловість випускає різноманітні хімічні речовини, а саме [5]:

- 1) кальциновану соду (натрію карбонат) – Na_2CO_3 ;
- 2) питну соду (натрію гідрокарбонат) – NaHCO_3 ;
- 3) кристалічну соду (десятиводний натрію карбонат) – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- 4) важку соду (моногідрат натрію карбонату) – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 5) каустичну соду (їдкий натр) – NaOH .

Найголовнішою серед них є **кальцинована сода** — біла кристалічна речовина з густиною $2,53 \text{ г/см}^3$ і насипною густиною $0,5...0,6 \text{ г/см}^3$, яка добре розчиняється у воді. Водні розчини кальцинованої соди мають лужну реакцію. Розчинність її у воді різко зростає з підвищенням температури. З кальцинованої соди виробляють питну і кристалічну соду, а також частину каустичної соди. Понад половину всієї кальцинованої соди, яка виробляється, використовують у хімічній та легкій промисловості. Її, зокрема, застосовують у виробництві синтетичного і штучного волокна, мила з вищих жирних кислот та інших мийних засобів і пральних порошків. Значні обсяги кальцинованої соди витрачаються на очищення і пом'якшення промислової води. Майже третина виробленої кальцинованої соди використовується для виробництва скла. В умовах високої температури варіння скла сода перетворюється на Na_2O , вміст якого у склі сягає 15 %.

Споживачем кальцинованої соди є також кольорова і чорна металургія. Соду використовують під час флотації руд кольорових металів, а також у виробництві алюмінію, нікелю, вольфраму тощо. Наприклад, для одержання з бокситів 1 т глинозему (напівпродукту

алюмінієвого виробництва) потрібно близько 150 кг кальцинованої соди. У чорній металургії соду використовують для видалення сірки і фосфору з чавуну, що значно підвищує якість останнього. З цією метою на кожну тонну чавуну додають до 50 кг кальцинованої соди. Велику кількість кальцинованої соди використовують у нафтовій промисловості для очищення нафтопродуктів.

Потреба різних галузей промисловості у кальцинованій соді безперервно зростає. Тому і виробництво її невпинно розширюється.

Питна сода – білий кристалічний порошок, який добре розчиняється у воді, але при цьому утворюється дещо слабше лужне середовище, ніж після розчинення кальцинованої соди. Питна сода головним чином застосовується в харчовій промисловості, зокрема в кондитерському виробництві, а також у фармацевтичній промисловості для виготовлення деяких ліків. Широко застосовується питна сода і у побуті. Вона слугує також зарядною масою у вогнегасниках. Унаслідок взаємодії з будь-якою кислотою, що теж знаходиться у вогнегаснику, утворюється інтенсивний потік вуглекислого газу, який і використовується для гасіння пожежі.

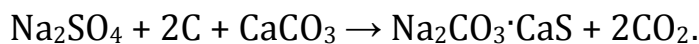
Кристалічна сода широко використовується у фотографії і домашньому господарстві.

Важку соду одержують з нефелінової сировини. Вона має насипну густину від 0,8 до 1,0 г/см³, її споживають, головним чином, чорна металургія і промисловість скла.

Каустична сода використовується у виробництві алюмінію з бокситів, у нафтодобувній і нафтопереробній промисловості, для виробництва хімічних волокон, целюлози і у багатьох інших виробництвах. Випускається у твердому вигляді і містить 96,0...98,5 % NaOH, а також у вигляді рідини з концентрацією 43...46 % NaOH.

З глибокої давнини соду добували з ропи содових озер та золи морських і солончакових рослин. Таку кальциновану соду застосовували для одержання мила і скла. Широко використовувалась вона у Стародавньому Єгипті ще у 1370 р. до нашої ери для виробництва скла. Сьогодні деякі содові озера ще мають промислове значення (озера Нижнього Єгипту, озеро Магаді у Східній Африці, озера Каліфорнії, озера Тантар у Сибіру). Наприкінці XVIII ст., коли брак природної соди і висока її вартість почали гальмувати розвиток тих галузей промисловості, де вона використовується, постало питання про необхідність створення синтетичних способів її одержання.

У 1791 р. французький лікар і хімік Леблан запропонував спосіб одержання соди з сульфату натрію, який виробляли з кухонної солі і сульфатної кислоти, його сплавлянням з вапняком і вугіллям в обертових печах за температури 950...1000 °C з утворенням содового плаву за реакцією:



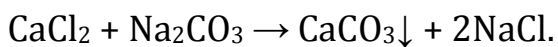
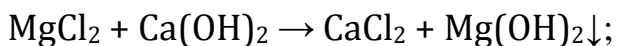
содовий плав

Содовий плав після його охолодження подрібнювали і вилуговували водою. Розчин соди, відокремлений від нерозчинного залишку CaS, випарювали і одержували твердий продукт, у якому містилося 85...90 % Na₂CO₃. Цей спосіб був багатостадійним, в ньому утворювалися велика кількість відходу CaS, а одержана сода мала високу вартість і низьку якість.

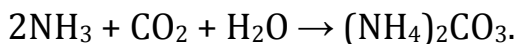
У 1861 р. бельгійськими хіміками братами Сольве був створений так званий аміачний спосіб виробництва кальцинованої соди, за яким і зараз виробляється цей продукт, оскільки він значно економічніший. Аміачний спосіб виявився значно вигіднішим, ніж метод Леблана, і дав можливість одержати кінцевий продукт високої чистоти.

4.5.1 СТАДІЇ ОТРИМАННЯ ПИТНОЇ СОДИ ЗА МЕТОДОМ СОЛЬВЕ

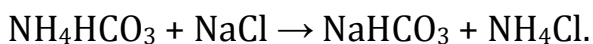
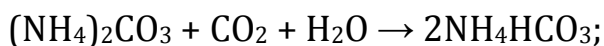
1. Приготування та очищення розсолу NaCl від солей твердості



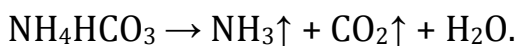
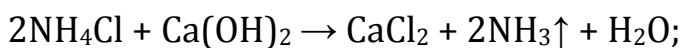
2. Амонізація очищеного розсолу NaCl



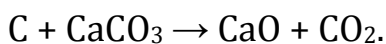
3. Карбонізація аміачно-сольового розчину



4. Регенерація аміаку



5. Отримання CO₂ з вапняку



6. Кальцинація гідрокарбонату натрію



Суть аміачного способу виробництва соди полягає в тому, що розчин NaCl (розсіл), насичений аміаком, обробляють оксидом вуглецю (IV). При цьому утворюється і випадає в тверду фазу натрію гідрокарбонат, а сама стадія процесу називається карбонізацією. Після відокремлення від розчину і прожарювання осаду NaHCO₃ він розкладається з утворенням Na₂CO₃. Ця стадія процесу, що супроводжується видаленням пари води і оксиду вуглецю (IV), називається кальцинацією.

Оксид вуглецю (IV) який використовується на стадії карбонізації, одержують з вапняку (випалюванням у печах за температури 1000 °C), який містить до 40 % об. CO₂ і перед карбонізацією ретельно

відмивається водою від домішок Для карбонізації використовується також і той оксид вуглецю (IV), що утворюється під час перебігу реакції кальцинації.

За аміачним методом одержання соди утворюється побічний продукт - амонію хлорид NH_4Cl . Проте його розкладають, вивільняючи з нього аміак, який знову використовується у виробництві. Розклад NH_4Cl відбувається під дією вапняного молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$, яке виготовляють гасінням вапна, одержаного внаслідок випалювання вапняку. Аміак, що виділяється, повертається в процес — на стадію амонізації розсолу і використовується у рециклі. Відходом виробництва в аміачному методі одержання соди є розчин кальцію хлориду. Ці розчини звичайно зливають в ями біля содових заводів, в результаті чого утворюються так звані "білі моря", біля яких нічого не росте. Часткове використання відходів для одержання з них товарних продуктів (NH_4Cl і CaCl_2) в цілому проблему не вирішує.

На виробництво 1 т кальцинованої соди аміачним способом витрачається до 1,6 т NaCl , 1,4 т вапняку, 90 кг коксу, 40 кВт·год електроенергії, 120 кг умовного палива і 75 м³ води. Втрати аміаку в системі періодично поповнюються. У цьому зв'язку на 1 т кальцинованої соди витрачається до 2,5 кг аміаку. Собівартість кальцинованої соди доволі низька, що є однією з головних переваг аміачного способу виробництва. Однак низький ступінь використання сировини (нижче як 50 %) і забруднення довкілля відходами, зокрема розчинами кальцію хлориду, не сприяють його розповсюдженню. На 1 т соди утворюється до 9 м³ відхідних розчинів, які містять в середньому 10 % CaCl_2 і 8 % NaCl [5].

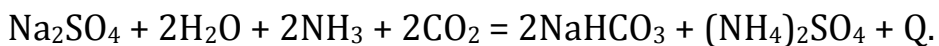
Головними напрямками вдосконалення технології соди є комбінування з виробництвами азотних добрив і створення безвідходних технологій. У першому з цих напрямків використовують концентрований CO_2 , який утворюється під час очищення азото-

водневої суміші. Крім того, нема потреби завозити аміак з інших підприємств, оскільки він надходить з виробництва азотних добрив, а у виробництві соди відсутня регенерація NH_3 , тобто розчини кальцію хлориду не утворюються. Розчини амонію хлориду в цьому випадку використовуються для одержання мінеральних добрив.

4.5.2 ОСНОВНІ НАПРЯМИ СТВОРЕННЯ БЕЗВІДХОДНИХ ТЕХНОЛОГІЙ СОДОПРОДУКТІВ

Заміна початкової сировини

Найважливішим є застосування натрію сульфату замість натрію хлориду, при цьому процес одержання кальцинованої соди описується таким сумарним рівнянням:

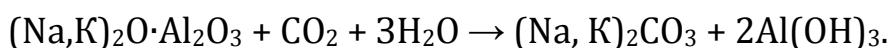


Далі, розкладаючи натрію гідрокарбонат, одержують готовий продукт і амонію сульфат, який є мінеральним добривом. Його одержують з фільтрату випарюванням. Усі процеси аналогічні аміачному способу виробництва соди, лише відсутні процеси розчинення кам'яної солі, очищення розсолу і регенерації аміаку, що значно спрощує технологію кальцинованої соди, причому не утворюються відходи – кальцію хлорид.

Перспективним можна вважати і одержання соди з мінералу нефеліну $(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, значні поклади якого є в Україні. Суть процесу виробництва соди з нефеліну полягає в тому, що спочатку нефелін спікають з вапняком, зв'язуючи при цьому кремнезем у кальцію силікат за наступною реакцією:



Утворені розчинні алюмінати натрію і калію вилучають водою, а твердий залишок нерозчинного кальцію силікату спрямовують на виробництво цементу. Розчин натрію і калію алюмінатів карбонізують:



Осад алюмінію гідроксиду відокремлюють від розчину карбонатів, прожарюють і одержують глинозем Al_2O_3 , придатний для виробництва металічного алюмінію. Розчин натрію і калію карбонатів випарюють, одержуючи суміш Na_2CO_3 і K_2CO_3 , важку соду $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кальциновану соду Na_2CO_3 і поташ K_2CO_3 . За такої комплексної переробки сировини на виробництво 1 т соди треба витратити понад 4 т нефеліну і 7,5 т вапняку. При цьому одночасно можна одержати ще й 1 т Al_2O_3 і 7,5 т цементу.

Одним із напрямків розвитку содового виробництва є **використання вже накопичених відходів**. Наприклад, з відхідних розчинів можна виділити чистий кальцію хлорид. Його застосовують для висушування газів та інших речовин, для одержання металічного кальцію, барію хлориду, а також як додаток до цементу (для кращого твердіння взимку), для збагачення кам'яного вугілля, в медицині тощо. Проте весь кальцію хлорид содових заводів поки що не знайшов повного господарського застосування. Запропоновано частину розчину амонію хлориду не обробляти вапняним молоком, а виділяти з нього NH_4Cl у кристалічному вигляді і використовувати як амонійне добриво, а також під час паяння, лудження, цинкування металів, у гальванотехніці, в текстильній промисловості. Розчин амонію хлориду можна також обробляти не вапняним молоком, а сумішшю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$, яка одержується, якщо вапняк замінити доломітом $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Тоді на 1 т соди можна ще одержати 1,7 т бішофіту $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який використовується як лікувальний препарат, так і у виробництві металічного магнію електролізом [5].

Подальший розвиток виробництва соди забезпечується також **застосуванням ефективнішого обладнання**. Так, наприклад, кальцинація здійснюється в печах з псевдозрідженим шаром матеріалу, для відділення кристалів натрію гідрокарбонату від розчину замість

барабанних вакуум-фільтрів використовують центрифуги, застосовують ефективніші барботажні колони, а також прагнуть повністю автоматизувати увесь процес.

4.6 ХІМІЧНІ РЕЧОВИНИ ТА РЕАКЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА ПІГМЕНТІВ

Пігменти – основа фарб, лаків органічного і неорганічного походження. Основна задача використання пігментів – антикорозійні і декоративні цілі.

Пігменти виконують певні функції:

Функцію інгібітора (алюмінієвий, цинковий пил), інгібуюча функція пов'язана з попередженням старіння плівки під дією світла за рахунок того, що пігмент може дифундувати падаюче світло або відбивати його. Сині пігменти поглинають довгохвильовий спектр світла, а червоні – короткохвильові, а довгі відбивають. Пігменти яскравих кольорів використовують як сигнальні.

Є **термоскопічні пігменти**, які змінюють колір в залежності від температури (термочутливі фарби).

Люмінофори – після дії на них світла (УФ та видимого спектру) світяться в темряві.

Фототропія – властивість TiO_2 (з домішками) відновлювати свій колір в темряві.

КЛАСИФІКАЦІЯ ПІГМЕНТІВ

За кольором:

Ахроматичні:

- білі – титанові, свинцеві;
- сірі – цинковий та алюмінієвий пил;
- чорні – сажі.

хроматичні:

1. червоні, оранжеві, жовті;

- червоні – залізні (Fe^{2+} , Fe^{3+}),
- оранжеві – сірковмісні (S^{2-}), селенвмісні (Se^{2-}),
- жовті – кадмійвмісні (Cd^{2+}),
- рожеві – манганвмісні (Mn^{2+} , Mn^{5+}).

2. сині, зелені, фіолетові;

- хромвмісні (Cr^{3+}),
- кобальтвмісні (Co^{2+}),
- фероціанати $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

ТИТАНОВІ ПІГМЕНТИ

Сировиною для виготовлення TiO_2 є природні мінерали різного складу та походження (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Сировина для титанових пігментів

Природні мінерали	Формула	Вміст TiO_2 , %
Анатаз	TiO_2	90 – 100
Брукіт	TiO_2	90 – 100
Рутил	TiO_2	90 – 100
Ільменіт	$\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	50 – 60
Перовскіт	$\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO}$	57 – 59

TiO_2 – хімічно інертний, стійкий до дії більшості реагентів та агресивних середовищ. Не розчинний в воді, сірководні, жирних органічних та мінеральних кислотах, окрім концентрованої сульфатної кислоти.

$$T_{\text{пл}} (\text{TiO}_2) = 1560 \dots 1880^\circ\text{C}.$$

Колір TiO_2 змінюється в залежності від домішок (більше $10^{-4}\%$), що пов'язано з деформацією кристалічної ґратки (табл. 4.9).

Таблиця 4.9 – Зміна кольору пігменту TiO_2 в залежності від виду домішки

Домішки	Колір TiO_2
Cr_2O_3	Коричнево-жовтуватий
CoO	Сіро-жовтий
Fe_2O_3	Жовтуватий
V_2O_5	Сіро-блакитний
PbO	Сірий

ОСНОВНІ ВИРОБНИКИ ТА ЕКСПОРТЕРИ ОКСИДУ ТИТАНУ (IV):

- KEMIRA PIGMENTS OY (Фінляндія)
- ПАТ «Кримський ТИТАН» (Україна, АР Крим)
- ВАТ «Сумихімпром» (Україна, г. Суми)
- KRONOS TITAN GmbH & Co. OHG (Німеччина)
- Sachtleben (Германія)
- Kerr-McGee (США)
- DuPont (США)

ЕТАПИ ВИРОБНИЦТВА TiO_2

1. Отримання розчинів сульфату титану (шляхом обробки ільменітових концентратів сульфатною кислотою).

У результаті одержують суміш сульфату титану і сульфатів феруму (II) і (III), останній відновлюють металевим залізом до ступеня окиснення заліза +2. Після відновлення на барабанних вакуум-фільтрах відокремлюють розчини сульфатів від шламу. Сульфат феруму (II) відокремлюють у вакуум-кристалізаторі.

2. Гідроліз розчину сульфатних солей титану

Гідроліз проводять шляхом введення зародків, які готують осаджуючи $\text{Ti}(\text{OH})_4$ з розчинів сульфату титану гідроксидом натрію. На етапі гідролізу утворюються частинки гідролізату (гідратів оксиду титану (IV)), які мають високу адсорбційну здатність, особливо по

відношенню до солей Fe^{3+} , саме з цієї причини на попередній стадії тривалентне залізо відновлюється до двовалентного. Варіюючи умови проведення гідролізу (концентрацію, тривалість стадій, кількість зародків, кислотність), досягається вихід частинок гідролізату із заданими властивостями, залежно від передбачуваного застосування.

3. Термообробка гідратів оксиду титану (IV)

На цьому етапі, варіюючи температуру сушки і використовуючи добавки (оксид цинку, хлорид титану) і інші методи, можна провести рутилізацію (тобто перебудову оксиду титану в рутильну модифікацію). Для термообробки використовують обертові барабанні печі довжиною 40...60 м. При термообробці випаровується вода (гідроксид титану і гідрати оксиду титану переходять у форму оксиду титану (IV)), а також оксид сірки (IV).

4.7 ЗАСТОСУВАННЯ І СПОСОБИ ВИРОБНИЦТВА ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

Хлоридна кислота є однією з найважливіших неорганічних кислот. Вона використовується у виробництві різноманітних хлоридів, барвників, каучуку, в процесах дублення і фарбування шкіри, травлення металів, для омилення жирів і масел, одержання цукру, в гальванопластиці.

Рідкий і газоподібний водню хлорид, головним чином, використовують для хлорування різноманітних органічних сполук.

Раніше хлоридну кислоту одержували дією сульфатної кислоти на кухонну сіль і тому одержану кислоту називали соляною. Вона мала низьку концентрацію 22...26 % HCl і містила велику кількість домішок. Зараз для виробництва хлоридної кислоти застосовують й синтетичний

водню хлорид, який є побічним продуктом хлорування органічних речовин.

Із синтетичного водню хлориду, одержаного з хлору і водню, виробляють синтетичну технічну хлоридну кислоту двох марок А і Б (марка Б - двох гатунків), які відрізняються між собою концентрацією і вмістом домішок (табл.4.10), а також реактивну хлоридну кислоту (табл. 4.11).

Таблиця 4.10 – Вимоги до якості синтетичної технічної хлоридної кислоти (ТУ 6-01-193-80) [5]

Показник	Норми для марок		
	А	Б	
		Гатунок	
		I-й	II-й
Вміст, %:			
HCl, не менше як	35,0...38,0	31,5	31,0
Fe, не більше як	0,003	0,003	0,02
H ₂ SO ₄ в перерахунку на SO ₃ , не більше як	0,005	0,005	0,03
As, не більше як	0,0002	0,0002	0,0002
Нелетких речовин при прожарюванні, не більше як	0,02	0,02	0,15
Густина, ρ, г/см ³	1,174...1,188	≥1,156	≥1,154

Таблиця 4.11 – Вимоги до якості реактивної хлоридної кислоти [5]

Показник, % _{мас}	Норми для класифікації		
	«хч» – хімічно чиста	«чда» – чиста для аналізу	«ч» – чиста
Вміст, % HCl, не менше як	35,0...38,0	35,0...38,0	35,0...38,0
Максимальний вміст домішок, %			
Залишок після прожарювання (у вигляді сульфатів)	0,001	0,001	0,005
Вільний хлор (Cl)	0,00005	0,00005	0,0001
Сульфати SO ₄ ²⁻	0,0002	0,0005	0,001
Сульфіти SO ₃ ²⁻ ,	0,0005	0,001	0,001
Амонійні солі (NH ₄ ⁺)	0,0003	0,0003	0,0003
Fe	0,00005	0,0001	0,0005
As	0,000005	0,00001	0,00002
Важкі метали (Pb)	0,0001	0,0001	0,0002

Кислота, яку одержують з відхідних газів нафтохімії, містить 22...26 % HCl, значну кількість органічних домішок і є дуже корозійно

активною. Для запобігання корозії у таку кислоту додають інгібітор, який дає можливість зберігати і перевозити хлоридну кислоту в звичайних сталевих ємностях і залізничних цистернах. Собівартість такої кислоти значно нижча, ніж синтетичної, тому цей спосіб все більше використовується в промисловості. З цієї кислоти після її очищення одержують чистий концентрований (100 %-й) водню хлорид, який використовується у виробництві хлорорганічних продуктів.

Синтез HCl ґрунтується на реакції:



За кімнатної температури без освітлення хлор практично не взаємодіє з воднем. Реакція прискорюється нагріванням, дією світла або в присутності каталізатора і відбувається за радикальним (ланцюговим) механізмом. При цьому хлор дисоціює на атоми, які, взаємодіючи з молекулами водню, утворюють хлорид водню і радикал водню. Цей радикал, у свою чергу, реагує з молекулою хлору з утворенням HCl і утворенням радикала хлору і так далі. За певних умов взаємодія хлору з воднем супроводжується вибухом. Щоб унеможливити вибух, у виробничих умовах застосовують ретельне перемішування газів у пальнику ежекторного типу, куди хлор і водень надходять кожний окремо, причому водень - у невеликому 5...10 % надлишку. Гази змішуються і взаємодіють між собою вже у факелі полум'я від горіння водню.

Хлоридна кислота утворюється внаслідок абсорбції утвореного водню хлориду водою. Цей процес може здійснюватись з відведенням теплоти абсорбції і адіабатично, тобто без відведення теплоти. Останній спосіб, названий ще за прізвищем автора способом Гаспаряна, є простішим та ефективнішим, тому він переважно і використовується в промисловості для одержання кислоти різних ґатунків. Спосіб ґрунтується на тому, що внаслідок виділення великої кількості теплоти

абсорбції, яка не відводиться теплообмінними пристроями, температура кислоти підвищується, вона закипає. Унаслідок кипіння з кислоти випаровується вода, для здійснення цього процесу потрібно витратити певну кількість теплової енергії, яка за відсутності підведення теплоти ззовні, відбирається від кислоти, тобто кислота охолоджується. Це дає змогу абсорбуватися новим порціям газоподібного водню хлориду. Максимальна концентрація кислоти, одержаної в таких умовах 35 % HCl.

Одержання синтетичного HCl і хлоридної кислоти з нього складається з чотирьох основних стадій:

- 1) синтез HCl;
- 2) охолодження одержаного газу;
- 3) абсорбція водню хлориду водою з одержанням продукційної хлоридної кислоти різних ґатунків;
- 4) очищення відхідних газів від залишків HCl.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Які речовини є основною продукцією хімічної технології неорганічних речовин (ХТНР)?
2. Якою Ви бачите роль ХТНР у вирішенні екологічних проблем сучасності?
3. Що Ви розумієте під терміном «комплексне використання природної хімічної сировини»?
4. Які дії Уряду України можуть бути спрямованими на захист вітчизняного товаровиробника хімічної продукції?
5. Які хімічні елементи є головними у споживанні рослинами?
6. Наведіть хімізм та стадії отримання сульфатної кислоти.
7. Наведіть методи знешкодження SO₂.

8. Перерахуйте ступені окиснення сірки та наведіть приклади для кожного випадку.
9. Наведіть методи знешкодження NO.
10. Перерахуйте ступені окиснення Нітрогену та наведіть приклади для кожного випадку.
11. Наведіть хімізм отримання нітратної кислоти.
12. Наведіть хімізм термічного та екстракційного способів отримання фосфатної кислоти.
13. Перерахуйте ступені окиснення фосфору та наведіть приклади для кожного випадку.
14. Наведіть основні фосфоровмісні кислоти їх назву та назву солей.
- 15.** Надайте класифікацію добрив.
16. Наведіть хімічні формули основних азотних добрив, їх назви та вміст в них поживного елементу.
17. Наведіть хімічні формули основних фосфатних добрив, їх назви та вміст в них поживного елементу.
18. Наведіть хімічні формули основних калійних добрив, їх назви та вміст в них поживного елементу.
19. Сформулюйте фізико-хімічні властивості добрив (споживчі характеристики).
20. Опишіть хімізм процесу отримання соди за методом Леблана.
21. Приведіть хімізм процесу отримання соди за методом Сольве.
22. Основні типи соди: наведіть хімічні формули та області їх застосування.
23. Здійсніть порівняння методів отримання соди, вкажіть їх недоліки та переваги.
24. Опишіть хімізм стадії утворення соди за аміачним способом.
25. Наведіть стадії та хімізм отримання HCl.

26. Основні хлоровмісні кислоти, їх назви та назви солей.
27. Вкажіть склад основної сировини для виготовлення титанових пігментів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Воскресенский П. И. Основы техники лабораторных работ / П. И. Воскресенский. – М.: Госхимиздат, 1986. – 272 с.
2. Степин Б. Д. Техника лабораторного эксперимента в химии / Б. Д. Степин. – М.: Химия, 1999. – 600 с.
3. Рачинский Ф. Ю. Техника лабораторных работ / Ф. Ю. Рачинский, М. Ф. Рачинская. – Л.: Химия, 1982. – 432 с.
4. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М., Химия, 1984. – 583 с.
5. Загальна хімічна технологія / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, З. О. Знак, Л. В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2014. – 540 с.
6. Загальна та неорганічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закладів: У 2-х ч. – Ч. I / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських, С. В. Іванов. – К.: Пед. преса, 2002. – 520 с.
7. Капранов С. В. Вода та здоров'я / С. В. Капранов, О. М. Тітомир. – Луганськ: Янтар, 2006. – 184 с.
8. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А. К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
9. Захаров А. Вопросы малоотходных и безотходных технологий [Текст]: у 2 кн. – Кн. 1: Вопросы малоотходных и безотходных технологий / А. Захаров, Р. Каминская. – М.: Изд-во СЭВ, 1979. – 190 с.
10. Стеклянная химическая лабораторная посуда [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу:
http://mankor.ua/catalog/yams_laboratory_glassware.
11. Каталог продукции компании "ХИМЛАБОРРЕАКТИВ"
[Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу:
<http://www.hlr.com.ua/upload/iblock/b56/b56cc731654a391cbf70e9ecbae23687.pdf>.